JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

JAHRGANG 1847.

ERSTER BAND.

MIT EINER STEINDRUCKTAFEL.

LEIPZIG 1847.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

VIERZIGSTER BAND.

MIT EINER STEINDRUCKTAFEL.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

HECKER, HEIN, HERMANN, VAN KERCKHOFF, KÖLLIKER, KNOP, LIEBIG, LÖWIG, NAUMANN, PLATNER, RAMMELSBERG, REUTER, FÜRST ZU SALM-HORSTMAR, SCHAFHÄUTL, SCHLOSSBERGER, E. SCHMIDT, SCHNEDERMANN, WAGNER, ZEISE.

LEIPZIG 1847.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des vierzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Ueber das Verhältniss des Aspasioliths zu dem Cordierit.

Von

C. F. Naumann.

Die von meinem verehrten Freunde Th. Scheerer in Poggendorff's Annal. (Bd. LXVIII, S. 319 ff.) so geistreich erfasste und so vielfach unterstützte Idee der polymeren Isomorphie stellt für die Chemie wie für die Mineralogie so ausserordentlich wichtige Folgerungen in Aussicht, dass es nothwendig erscheint, eine jede dahin schlagende Erscheinung von allen Seiten in das Auge zu fassen.

Der Aspasiolith und der Serpentin bilden gewissermaassen die beiden *Grundsteine* der neuen Lehre. Es sind mir jedoch in Betreff des ersteren einige Bedenken aufgestiegen, welche ich der Prüfung der Chemiker überhaupt und meines Freundes insbesondere mit dem Wunsche unterstelle, dass es ihm gelingen möge, dieselben zu beseitigen.

Ausgehend von der interessanten Thatsache, dass der Cordierit und der Aspasiolith von Krageröe einen vollkommenen Isomorphismus erkennen lassen, ja, dass beide in ihren Eigenschaften so *abweichende* Mineralien bisweilen zu einem *einzigen* Individuum verwachsen sind, sucht Scheerer die Verschiedenheit ihres chemischen Wesens mit dieser Einerleiheit der Form in Einklang zu bringen.

Indem er nun für den Cordierit überhaupt die von Berzelius für die braune Fahluner Varietät aufgestellte Formel $\dot{R}_3 \dddot{Si}_2 + 3 \dddot{Al} \dddot{Si}$ zu Grunde legt (welche, in der Voraussetzung, dass 1 Atom Kieselerde nur zwei Atome Sauerstoff enthält, mit der von L. Gmelin vorgeschlagenen Formel $\ddot{Al}_2 \ddot{Si}_3 + 2 \dot{R} \ddot{Si}$ zusammenfällt), findet er, dass der Isomorphismus des Aspasioliths und

Cordierits erklärt werden könne, wenn man annimmt, dass 3 Atome Wasser 1 Atom Magnesia isomorph zu ersetzen vermögen. Die Verhältnisse der chemischen Zusammensetzung beider Mineralien lassen sich auch mit dieser Annahme recht wohl vereinigen, und man möchte sich daher zu der Anerkennung dieses polymeren Isomorphismus um so lieber entschliessen, als es den Anschein gewinnt, dass er so manche räthselhafte Erscheinungen des Mineralreiches zu erklären geeignet ist.

Halten wir uns jedoch möglichst genau an das Mittel der beiden von Scheerer mitgetheilten Analysen, so scheint der Aspasiolith wenigstens die *quantitative* Bedingung des polymeren Isomorphismus etwas anders zu bestimmen. Das Sauerstoff-Verhältniss seiner Bestandtheile ist nämlich folgendes:

$$\begin{matrix} \ddot{Si} & \dddot{Al} & \dot{R} & \dot{H} \\ 26{,}18 : & 15{,}12 : & 3{,}63 : & 5{,}98. \end{matrix}$$

Soll nun für die Basen $\dot{R}$ und $\dddot{Al}$ das durch die Cordierit-Formel gebotene Verhältniss des Sauerstoffgehaltes 1:3 erfüllt werden, so müsste, unter Beibehaltung der Sauerstoffmenge 15,12 für $\dddot{Al}$, zu der Sauerstoffmenge 3,63 von $\dot{R}$ noch 1,41 addirt werden, welche Zahl dem *Viertel* des für $\dot{H}$ gefundenen Sauerstoffgehaltes weit näher steht als dem Drittel; denn jenes beträgt 1,495, dieses aber 1,993. Man könnte demnach auch die Menge von *vier* Atomen Wasser als isomorphen Vertreter von 1 Atom Magnesia betrachten. Sogar die Annahme, dass *fünf* Atome Wasser für 1 Atom Magnesia eintreten können, führt auf ein mit der Analyse sehr nahe übereinstimmendes Resultat und zugleich auf die Relation, dass 2 Atome Aspasiolith = 2 Atomen Cordierit $+ 5\dot{H} - \dot{Mg}$ sind, wonach man die Formel des Aspasioliths auch folgendermaassen schreiben kann*):

$$(\dddot{Al}_2 \ddot{Si}_3 + 2\dot{R}\ddot{Si}) + \tfrac{5}{2}\dot{H} - \tfrac{1}{2}\dot{R}.$$

Berechnen wir nämlich die Zusammensetzung desselben nach dieser Formel, indem wir $\tfrac{3}{2}\dot{R} = \tfrac{18}{14}\dot{Mg} + \tfrac{3}{14}\dot{Fe}$ setzen, um uns den Angaben der Analyse möglichst anzuschliessen, so erhalten wir:

---

*) Bei den folgenden Formeln und Rechnungen ist die bereits in meinen Elementen der Mineralogie angenommene Ansicht beibehalten worden, dass die Kieselerde nur 2 Atome Sauerstoff enthält; auch wurden die Atomgewichte nach L. Gmelin's Ansichten zu Grunde gelegt.

	Berechnet.	Gefunden.
Silicia	49,41	50,40
Alumia	32,77	32,38
Magnesia	8,19	8,01
Eisenoxydul	2,46	2,34
Wasser	7,17	6,73
	100,00	99,86,

was eine grosse Uebereinstimmung zwischen dem berechneten und dem von Scheerer gefundenen Resultate erkennen lässt.

Der Cordierit steht zu mehreren anderen Mineralien in ähnlichen Beziehungen wie zu dem Aspasiolith, was zuerst von Dana hervorgehoben und neuerdings von Haidinger sehr ausführlich erörtert worden ist. Nach den Untersuchungen des Letzteren ist es sogar wahrscheinlich, dass Fahlunit, Weissit, Bonsdorffit, Gigantolith, Chlorophyllit, Praseolith, Esmarkit, Pinit und Oosit als blosse Umwandelungs-Gebilde des Cordierits zu betrachten sind. Für den Fahlunit, den Praseolith und den Chlorophyllit sind die Verhältnisse in der That völlig übereinstimmend mit denen des Aspasioliths, weil sie, gerade so wie dieser, bisweilen noch mit einem Kerne von Cordierit beobachtet worden sind. Es scheint also nicht ohne Interesse zu sein, an die *chemischen* Beziehungen zu erinnern, in welchen diese Mineralien zu dem Cordierit stehen, wobei wir jedoch einstweilen von dem Weissit, dem Pinit und dem Oosit absehen wollen.

Die Zusammensetzung des *Fahlunits* wird in einigen Varietäten so nahe durch den Ausdruck: Cordierit + 3 $\dot{H}$ dargestellt*), dass man für sie vor der Hand bei diesem Resultate der Analyse stehen bleiben kann. Der Fahlunit umschliesst oft noch einen Kern von braunem Cordierit, in welchen er allmählig übergeht; er zeigt dieselben Krystallformen und dieselbe schalige Absonderung nach der Fläche des basischen Pinakoïdes. Beide Mineralien sind also isomorph, genau so wie Aspasiolith und Cordierit, ohne dass es jedoch möglich ist, diesen Isomorphismus durch die Annahme zu erklären, dass irgend eine Anzahl von Wasser-Atomen für $\dot{R}$ eingetreten sei. Andere Varietäten enthalten jedenfalls noch mehr Wasser, wie die Analyse von Hisinger beweist, lassen sich jedoch nicht als wasserhaltige Cordierite darstellen.

*) Vergl. L. Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. II, S. 408, und meine Elemente der Mineralogie, S. 343.

Der *Praseolith* wird nach Erdmann's Analyse sehr nahe durch die Formel

$$2\,\dddot{Al}\,\dddot{Si} + 3\,\dot{R}\,\dddot{Si} + 3\,\dot{H}$$

dargestellt*). Berechnet man hiernach die Zusammensetzung, indem man $3\,\dot{R} = 2\frac{1}{3}\,\dot{Mg} + \frac{2}{3}\,\dot{Fe}$ setzt, so folgt:

	Berechnet.	Gefunden.
Silicia	43,60	40,94
Alumia	28,92	28,79
Magnesia	13,13	13,73
Eisenoxydul	6,75	6,96
Manganoxydul	—	0,32
Wasser	7,60	7,38
Titans. u. a. Oxyde	—	0,50
	100,00	98,62.

Man kann aber die Formel auch folgendergestalt schreiben:

$$(\dddot{Al}_2\,\dddot{Si}_2 + 2\,\dot{R}\,\dddot{Si}) + 3\,\dot{H} + \dot{R}$$

und dieser Schreibart gemäss sagen, dass der Praseolith Cordierit sei, welcher 3 Atome Wasser und 1 Atom Magnesia aufgenommen hat. Haidinger beschreibt die Krystalle desselben als isomorph mit denen des Cordierits, was wohl auch um so weniger zu bezweifeln ist, als sich in der Wiener Sammlung ein Exemplar befindet, welches im Innern noch Cordierit ist.

Der *Chlorophyllit* hat nach Wittney's Analyse (wenn wir in selbiger mit Dana und gemäss der Angabe von Delesse die 27,6 p.C. phosphorsaure Thonerde als *reine* Thonerde einführen und einen kleinen Theil des Eisenoxyduls als Oxyd betrachten) fast genau eine solche Zusammensetzung, dass 3 Atome Chlorophyllit = 3 Atomen Cordierit + 2 $\dot{Mg}$ + 4 $\dot{H}$ werden. Daher lässt sich auch die Formel desselben schreiben, wie folgt:

---

*) Vergl. meine Elemente der Mineralogie, S. 344. Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir, die Besitzer derselben auf ein paar Fehler aufmerksam zu machen, welche sich in die Formeln einiger Silicate eingeschlichen haben. Die Formel für den Staurolith, S. 321, muss $\dddot{R}_4\,\dddot{Si}_3$ heissen, und erfordert 29,3 Silicia, 53,9 Alumia und 16,8 Eisenoxyd, wenn $4\,\dddot{R} = 3\frac{1}{3}\,\dddot{Al} + \frac{2}{3}\,\dddot{Fe}$ genommen wird; der Fehler ist wahrscheinlich durch eine Verwechselung der Atomzahlen von $\dddot{Fe}$ und $\dot{Fe}$ herbeigeführt worden. In die Formel des Akmits, S. 334, sind durch ein Versehen die Ziffern 2 gekommen, deren eine als Exponent bei $\dddot{Fe}$, die andere als Factor vor $\dot{Na}\dddot{Si}$ figurirt; die Formel ist daher $\dddot{Fe}\,\dddot{Si}_2 + \dot{Na}\,\dddot{Si}$ zu schreiben und erfordert 52,7 Silicia, 34,0 Eisenoxyd und 13,3 Natron. Zu der S. 344 stehenden Formel für den Gigantolith ist noch $\dot{H}$ zu fügen, und S. 350, wo von dem Bol von Stolpen die Rede ist, muss *Kalkerde* statt Eisenoxyd stehen.

$$(\dddot{Al}_2\ \dddot{Si}_3 + 2\dot{R}\ \dddot{Si}) + \tfrac{4}{3}\dot{H} + \tfrac{2}{3}\dot{Mg},$$

woraus sich nachstehende Zusammensetzung ergiebt:

	Berechnet.	Gefunden.
Silicia	45,7	45,200
Alumia	30,3	27,600
Magnesia	9,8	9,600
Eisen- u. Manganoxydul	10,6	12,356
Wasser	3,6	3,600
Kali und Verlust	—	1,644
	100,0	100,000.

Nach Haidinger findet sich der Chlorophyllit von Haddam in säulenförmigen Krystallen von der Form des Cordierits, welche zuweilen noch einen Kern dieses Minerals umschliessen, so dass sich in dieser Hinsicht genau das Verhältniss des Aspasioliths wiederholt.

Der *Esmarkit* ist dem Chlorophyllit in seinen äusseren Eigenschaften so ähnlich, dass er von Dana mit selbigem vereinigt wird. Seine Zusammensetzung wird nach Erdmann's Analyse recht genau durch die Formel:

$$(\dddot{Al}_2\ \dddot{Si}_3 + 2\dot{R}\ \dddot{Si}) + 2\dot{H}$$

ausgedrückt, wie folgende Zusammenstellung von Befund und Rechnung ergiebt, bei welcher letzteren $2\dot{R} = 1\tfrac{2}{3}\dot{Mg} + \tfrac{1}{3}\dot{Fe}$ genommen wurde:

	Berechnet.	Gefunden.
Silicia	48,27	45,97
Alumia	32,01	32,08
Magnesia	10,37	10,32
Eisenoxydul	3,74	3,83
Manganoxydul	—	0,41
Wasser	5,61	5,49
Kali u. Metalle	—	0,45
	100,00	98,55.

Der Esmarkit ist also in der That Cordierit mit 2 At. Wasser und bildet ein Uebergangsglied zwischen Cordierit und Fahlunit.

Dass endlich der *Bonsdorffit* sehr genau durch die Formel

$$(\dddot{Al}_2\ \dddot{Si}_3 + 2\dot{R}\ \dddot{Si}) + 4\dot{H}$$

dargestellt wird, diess lehrt folgende Vergleichung der Analyse von Bonsdorff mit der nach dieser Formel ausgeführten Berechnung, bei welcher $2\dot{R} = \tfrac{3}{2}\dot{Mg} + \tfrac{1}{2}\dot{Fe}$ gesetzt worden ist:

	Berechnet.	Gefunden.
Silicia	45,35	45
Alumia	30,08	30
Magnesia	8,78	9
Eisenoxydul	5,27	5
Wasser	10,52	11
	100,00	100.

Der Bonsdorffit scheint hiernach unbezweifelt ein Cordierit zu sein, welcher 4 Atome Wasser aufgenommen hat.

Da nun alle diese Mineralien mit dem Cordierit isomorph sind, auch drei derselben, gerade so wie der Aspasiolith, mit einem Kerne von Cordierit verwachsen angetroffen wurden, so müssen sie wohl *einer und derselben* Beurtheilung unterliegen. Drücken wir der Kürze wegen die Formel des Cordierits durch Q aus, so erhalten wir folgende Uebersicht; es ist

$$
\begin{array}{lcl}
\text{der Aspasiolith} & = & Q + \frac{5}{2}\,\dot{H} - \frac{1}{2}\,\dot{R} \\
\text{der Esmarkit} & = & Q + 2\,\dot{H} \\
\text{der Fahlunit} & = & Q + 3\,\dot{H} \\
\text{der Bonsdorffit} & = & Q + 4\,\dot{H} \\
\text{d. Chlorophyllit} & = & Q + \frac{4}{3}\,\dot{H} + \frac{2}{3}\,\dot{R} \\
\text{der Praseolith} & = & Q + 3\,\dot{H} + R.
\end{array}
$$

Obgleich nun der Aspasiolith eine Erklärung seiner merkwürdigen Beziehungen zu dem Cordierit durch die Annahme eines polymeren Isomorphismus gestattet, so ist doch die Zusammensetzung der übrigen fünf Mineralien von der Art, dass bei ihnen an eine solche Erklärung nicht wohl gedacht werden kann. Es bleibt uns sonach vor der Hand nichts Anderes übrig, als die Annahme, dass sie ursprünglich Cordierit waren, von dessen Substanz später Wasser aufgenommen wurde. Bei dem Chlorophyllit und Praseolith fand gleichzeitig eine Aufnahme von Magnesia statt, wogegen der Aspasiolith, wenn wir auch ihn als eine Metasomatosis des Cordierits deuten wollen, zugleich mit der Aufnahme von Wasser einen *Verlust* von Magnesia erfahren haben muss. Diese letztere Deutung dürfte aber wohl noch nicht als völlig widerlegt erscheinen. Denn wenn unter sechs einander so ähnlichen Fällen *fünf* lediglich durch die Hypothese einer Umwandlung des Cordierits durch Aufnahme von Wasser (zum Theil auch von Magnesia) erklärt werden können, so möchte Grund genug vorliegen, auch den sechsten Fall durch eine ähnliche Umwandlung zu erklären, bei welcher Wasser aufgenommen und etwas Magnesia ausgeschieden worden ist.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass die von Trolle-Wachtmeister für den Gigantolith aufgestellte Formel

$$\dddot{\underline{Al}}\ \dddot{Si}_2 + \dot{R}\,\dddot{Si} + \dot{H}$$

sich auch

$$(\dddot{A}l_2\ \dddot{S}i_3 + 2\,\dot{R}\,\dddot{S}i) + 2\,\dot{H} + \dddot{S}i$$

schreiben lässt, weshalb man den Gigantolith als Cordierit betrachten kann, welcher 2 Atome Wasser und 1 Atom Silicia aufgenommen hat.

II.

Untersuchungen russischer Mineralien.

Von

R. Hermann.

(8. Fortsetzung.)

29) *Ueber die geognostische Beschaffenheit des Mineralbruchs an der Schischimskaja Gora und über die dort vorkommenden Mineralien; namentlich über Völcknerit, ein neues Mineral, über die Zusammensetzung des Hydrargillits, des Chlorits (Leuchtenbergits) und Steatits, so wie über zwei neue Fundörter von Chondrodit.*

Die mineralogischen Reichthümer des Districts von Slatoust sind besonders an drei Puncten aufgehäuft; nämlich in den Umgebungen des Ilmensees bei Miask, zu Achmatowsk und in dem Mineralbruche an der Schischimskaja Gora. Ausserhalb dieser Puncte finden sich in dem erwähnten Districte nur einzelne Mineral-Species von untergeordneterem wissenschaftlichen Interesse. Hier werde ich mich ausschliesslich mit dem Mineralbruche an der Schischimskaja Gora beschäftigen.

Das Schischimskische Gebirge liegt im District von Slatoust, westlich von der Urenga und dem Ural, im Gebiete der metamorphischen Gesteinbildungen. Dasselbe bildet einen von Norden nach Süden streichenden bewaldeten Bergrücken. Seine grösste Höhe mag ungefähr 1700′ über dem Meere und 700′ über dem Hüttenteich von Slatoust erreichen. Die Schischimskaja Gora ist also viel niedriger als der benachbarte Taganai, welcher bekanntlich nach Kupffer eine Höhe von 545 Toisen ü. d. M. erreicht. Nach Osten und Süden zu lehnt sich das Schischimskische Gebirge an die Urenga, von welcher dasselbe nur durch ein flaches Thal,

welches der Bagrusch durchströmt, getrennt ist; nach Norden und Westen zu fällt es steil nach den Thälern des Ai und Kuwasch ab.

Der Zugang zu dem Schischimskischen Gebirge wird sehr durch den Umstand erleichtert, dass die Hauptstrasse zwischen Slatoust und Satka über dasselbe führt. Um aber zu dem Mineralbruche zu gelangen, kann man diese Strasse nur 11 Werst weit von Slatoust aus verfolgen. Von diesem Puncte an hört jeder Weg in der Richtung des Bruches auf; man muss daher einen sicheren Führer bei sich haben, um sich in dem dicken Walde, in dem der Bruch liegt, zurecht zu finden. Von der 11. Werst an verlässt man die grosse Strasse in der Direction Nordwest, den Abhang des Gebirges hinab, nach dem Ai zu. Man muss sich, so gut es geht, über Schluchten, Wasserrisse, umgestürzte Baumstämme und Gestrüpp einige Werst weit durcharbeiten. Man gelangt endlich an eine Waldhütte und nicht weit von derselben an einen Bergabhang, an dessen Fusse sich eine Schlucht nach dem Ai zu hinabzieht. An jenem Bergabhange bemerkt man eine von Wald entblösste Stelle mit anstehendem Gesteine, umgeben von Gesteintrümmern. Diess ist der Mineralbruch. Ausserhalb jener Stelle ist Alles mit Wald bedeckt und kein anstehendes Gestein sichtbar. Erst in einiger Entfernung von dem Bruche, auf der Höhe des Bergvorsprungs, an dessen Seite der Bruch liegt, findet man wallförmig aufgeworfene Blöcke von Sandstein.

Um so mannigfaltiger sind aber die Gesteine, die sich in dem Bruche selbst finden. Derselbe bildet in der That einen sehr merkwürdigen geognostischen Durchschnitt. Dieser Bruch ist eine aus dem Abhange des eben erwähnten Bergvorsprunges ausgehauene Stelle. Dieselbe ist nach der Schlucht zu offen, nach dem Berge zu durch fast senkrechte Felswände geschlossen. Diese Felswände bilden einen Halbkreis. Ihre grösste Höhe mag 30 Fuss erreichen, der Durchmesser des Halbkreises beträgt ungefähr 100 F. Der Boden dieser Stelle ist fast eben, nur in der Mitte liegt ein Stock festen Gesteins (Granatfels), der sich an die Felswand anlehnt. Die Gesteine, aus welchen die Felswand besteht, haben eine sehr verschiedene Beschaffenheit. Sie bestehen aus Schichten von verschiedener Mächtigkeit, die von Norden nach Süden streichen und nach Westen, unter Winkeln von 45° bis 60° fallen. Verfolgt man diese Schichten von Osten nach Westen, so bemerkt man folgende Gesteine (s. Figur):

1) Feinkörniger Diorit.

2) Grobkörniger Diorit. Derselbe besteht aus grünlich-grauem Albit und dunkelgrauer, fast schwarzer Hornblende, mit geringer Beimengung tombakbraunen Glimmers. Auf den Klüften dieses Diorits kommen mitunter recht gute Albitkrystalle vor, von dem Ansehen der Krystalle von Kirabinsk, doch minder schön.

3) Frischer Chloritschiefer von grünlich-grauer Farbe. Dieses Gestein enthält nicht selten Nester schwarzen Schörls und Krystalle von Magneteisen. — Der Schörl bildet mitunter mehrere Zoll lange und zolldicke sechsseitige Prismen. Wenn dem umgebenden Gesteine Magneteisen beigemengt ist, so ist auch die Schörlmasse mit einer Menge kleiner Krystalle dieses Erzes gemengt.

4) Zersetzter Chloritschiefer mit Afterkrystallen von Eisenoxydhydrat, nach der Form des Schwefelkieshexaëders.

5) Talkschiefer. Dieses Gestein bildet eine Schicht von sehr geringer Mächtigkeit, ist aber dadurch wichtig, dass es mit den angrenzenden zersetzten Gesteinen die Geburtsstätte derjenigen Mineralien ist, denen die Schischimskaja Gora ihre Berühmtheit verdankt. Hier finden sich nämlich die von G. Rose beschriebenen: Hydrargillit, Xanthophyllit und Chlorospinell. Ausserdem kommen hier noch vor: Völcknerit, Chlorit (Leuchtenbergit), Talkapatit, Steatit und Perowskit.

Der Chlorospinell findet sich hier häufig. Er ist zusammen mit Magneteisen in Talkschiefer eingewachsen. Die Masse beider Mineralien wird oft so überwiegend, dass der Talkschiefer verdrängt wird. Es entstehen dann knollige Massen eines körnigen Gemenges der genannten beiden Mineralien. In diesen Massen findet sich, wiewohl sehr selten, der Hydrargillit in kleinen derben Partien von körniger Zusammensetzung und in Krystallen, und Perowskit in kleinen, stark glänzenden Hexaëdern, die übrigens lange nicht so schön sind als die Krystalle von Achmatowsk. Unter ähnlichen Umständen kommt auch der Völcknerit vor. Das Exemplar dieses höchst seltenen Minerals, welches ich besitze, besteht aus einer aus Steatit und Magneteisen gemengten, nierenförmigen Masse, die mit Völcknerit überkleidet ist. Der Talkschiefer dieses Bruchs nimmt häufig Thonerde und Wasser auf und geht dann in Steatit über, der theils schiefriges Gefüge besitzt, gewöhnlich aber in derben knolligen Massen erscheint. Häufig bildet der Steatit auch Afterkrystalle nach Formen von Granat und Epidot (?).

Die knolligen Massen des Steatits sind gewöhnlich überkleidet mit einer Schicht von Xanthophyllit und diese wieder übersäet mit netten octaëdrischen Krystallen von Magneteisen.

Der Chlorit (Leuchtenbergit) findet sich in gelblichen grossen Krystallen, aufgewachsen auf Talkschiefer, und in kleineren Krystallen eingewachsen in Steatit; auch nesterweis, in den zersetzten Gesteinen, welche den Talkschiefer begrenzen. Aufgewachsen auf Chlorit und Steatit findet sich hier endlich noch der Talkapatit.

Auf die Talkschieferschicht folgt:

6) Zersetztes Gestein, Nester von Chlorit und Talkapatit einschliessend.

7) Granatfels. Dieses Gestein hat eine sehr verschiedene Beschaffenheit. Stellenweise besteht es aus reinem Granat in sehr kleinen krystallinischen Körnern mit geringem Zusammenhang und gelber Farbe. An anderen Stellen wird das Gestein dichter und grünlich. In diesem Zustande ähnelt es dichtem Vesuvian. In den Klüften dieser Varietät finden sich Drusen von gelbem, durchscheinendem Vesuvian, Krystalle von braunem Granat und kleine weisse Prismen eines noch unbestimmten Minerals, das Aehnlichkeit mit Davyn hat.

An noch anderen Stellen ist der Granatfels ganz durchdrungen mit kleinen Adern und eingesprengten Partien von Kalkspath. Wo der Kalkspath mächtiger auftritt, zeigt er eine körnige Structur und lichtblaue Farbe. In diesem Kalkspathe finden sich schöne, grosse, fleischrothe Krystalle von Apatit und nicht selten auch Chondrodit. Letzteres Mineral, dessen Vorkommen am Ural bisher noch nicht bekannt war, erkannten wir, Dr. Auerbach und ich, zuerst an einem haselnussgrossen Krystalle der Sammlung des Herrn v. Völckner in Kussa. Dieser Krystall von Chondrodit stammt aus Achmatowsk. In dem Bruche an der Schischimskaja Gora findet sich der Chondrodit in derben Partien von körniger Zusammensetzung und röthlich-gelber Farbe, eingewachsen mit Kalkspath in Granatfels. Auf den Granatfels folgt endlich:

8) Serpentin.

Ich werde jetzt die specielleren Untersuchungen verschiedener Mineralien dieses Bruches folgen lassen, namentlich von Hydrargillit, Völcknerit, Chlorit (Leuchtenbergit), Steatit und Chondrodit.

Ueber die Zusammensetzung des Hydrargillits.

Der Hydrargillit wurde bekanntlich von G. Rose zuerst beschrieben, nach einem Exemplare, welches derselbe von Herrn v. Lissenko erhielt. Ich habe dieser Beschreibung nur die Bestimmung des specifischen Gewichts und der quantitativen Zusammensetzung des Minerals hinzuzufügen. Der Hydrargillit, welchen ich zu nachstehenden Versuchen verwendete, stammte aus dem Talkschiefer der Schischimskaja Gora und war eingewachsen in Höhlungen eines Gemenges von Chlorospinell und Magneteisen. Er bildete theils kleine derbe Partien mit körnig-krystallinischer Zusammensetzung, theils gleichwinklig sechsseitige Prismen mit gerader Endfläche. Die Oberfläche des Minerals war durch Eisenoxyd gelblich gefärbt. Nach der Digestion mit verdünnter Salzsäure wurde das Mineral ganz farblos, durchsichtig und stark glänzend von Perlmutterglanz.

Spec. Gewicht in zwei Versuchen mit verschiedenen Proben:

a)	2,380
b)	2,395
Im Mittel:	2,3875.

Das mit verdünnter Salzsäure gereinigte Mineral löste sich nach dem Zusammenschmelzen mit Natronhydrat vollständig in Wasser auf. Die Lösung wurde mit Salzsäure übersäuert, mit salzsaurem Kalk versetzt und mit überschüssigem Ammoniak niedergeschlagen. Der ausgewaschene Niederschlag löste sich in Natronhydrat jetzt nicht mehr vollständig auf. Es blieb eine geringe Menge phosphorsaurer Kalk ungelöst, der 1,48 p.C. vom Gewichte des Hydrargillits Phosphorsäure enthielt. Uebrigens enthielt das Mineral weder Alkalien, noch Flusssäure, noch Borsäure, wie auch schon aus den Versuchen von G. Rose hervorgeht. Es bestand, ausser jener geringen Menge von Phosphorsäure, nur aus Thonerde und Wasser. Die Quantität des letzteren betrug in drei Versuchen:

a)	34,33	p. C.
b)	34,51	—
c)	34,78	—
Im Mittel also:	34,54	—

Man erhielt also als Resultat der Analyse des Hydrargillits:

Wasser	34,54
Phosphorsäure	1,43
Thonerde	64,03
	100,00.

Die Phosphorsäure gehört offenbar nicht zur Mischung des Minerals; sie ist Verunreinigung und stammt von beigemengter gewässerter phosphorsaurer Thonerde her. Die Mischung des reinen Minerals entspricht der Formel $\dddot{Al}\,\dot{H}_3$. Dieselbe giebt:

			Berechnet.
$\dddot{Al}$	=	642,33	65,56
$3\dot{H}$	=	337,50	34,44
$\dddot{Al}\,\dot{H}_3$	=	979,83	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht der des Gibbsits. Der Hydrargillit wäre also krystallisirter Gibbsit.

Ueber Völcknerit, ein neues Mineral.

Ich erhielt dieses Mineral von dem Chef der Kussiuskischen Hüttenwerke, Herrn Capitain Völckner, zur Untersuchung und habe es nach diesem eifrigen Mineralogen benannt.

Der Völcknerit findet sich, wiewohl sehr selten, unter den oben angegebenen Verhältnissen im Talkschiefer des Mineralbruchs an der Schischimskaja Gora.

Er erscheint gewöhnlich als ein Aggregat perlmutterglänzender weisser Blättchen, gemengt mit Krystallen von Magneteisen. Der Völcknerit bildet auch Krystalle. Dieselben sind kurze, tafelförmige, gleichwinklige, sechsseitige Prismen mit gerader Endfläche.

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach der geraden Endfläche, weniger deutlich nach den Flächen des Prisma.

Perlmutterglänzend; weiss; milde und fettig anzufühlen.

Wenig biegsam, leicht zerspringend nach den Richtungen der Blätterdurchgänge.

Spec. Gewicht 2,04.

Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral viel Wasser. In der Zange erhitzt, blättert es sich etwas auf und leuchtet stark, schmilzt aber nicht.

Mit Kobaltsolution erhitzt, färbt es sich schwach rosenroth.

Von Flüssen wird das Mineral unter Brausen zu farblosen, klaren Gläsern gelöst.

In Säuren löst sich das Mineral leicht unter *ungleichförmiger* Entwickelung von 3,92 p. C. Kohlensäure auf. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich weder Kieselerde noch Borsäure ab. Ammoniak bringt in der Lösung einen reichlichen Niederschlag von magnesiahaltiger Thonerde hervor, die durch Schmelzen mit

Natronhydrat getrennt wurde. Kleesaures Ammoniak zeigte keine Spur von Kalk an; dagegen gab phosphorsaures Ammoniak einen reichlichen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Der Wassergehalt wurde aus dem Verluste gefunden, nachdem man sich überzeugt hatte, dass das Mineral keine anderen als die genannten Bestandtheile, namentlich keine Alkalien, enthalte.

Die Kohlensäure wurde als unwesentlicher Bestandtheil abgezogen, da das Mineral dieselbe nur oberflächlich und erst nach seiner Bildung aus der Luft angezogen hatte. Nach dieser Correctur erhält man als Mischung des Völcknerits:

Thonerde	17,65
Magnesia	38,59
Wasser	43,76
	100,00.

Diese Mischung entspricht der Formel: $\dot{M}g_6 \dddot{A}l + 15 \dot{H}$. Diese giebt nämlich:

		Berechnet.
$\dddot{A}l$ =	642,33	16,55
$6 \dot{M}g$ =	1550,10	39,95
$15 \dot{H}$ =	1687,50	43,50
$\dot{M}g_6 \dddot{A}l + 15 \dot{H}$ =	3879,93	100,00.

Im Systeme würde der Völcknerit am passendsten seine Stelle neben Brucit finden. Die äussere Aehnlichkeit beider Mineralien ist sehr gross; der Brucit ist aber Einfach-Magnesia-Hydrat, der Völcknerit dagegen entstand durch Verbindung von 6 Atomen Doppelt-Magnesia-Hydrat mit 1 Atom Hydrargillit, also: $(\dddot{A}l\ \dot{H}_3) + (6\ \dot{M}g\ \dot{H}_2) = \dot{M}g_6\ \dddot{A}l + 15\ \dot{H}$.

Ueber die Zusammensetzung des Chlorits (Leuchtenbergits) aus dem Bruche der Schischimskaja Gora.

Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass die Zusammensetzung des Leuchtenbergits grosse Aehnlichkeit habe mit der des Chlorits. Nur der Wassergehalt beider Mineralien schien verschieden zu sein. Ich habe mich aber gegenwärtig überzeugt, dass auch dieser Unterschied wegfalle. Die verschiedenen Angaben des Wassergehalts des Leuchtenbergits kommen offenbar daher, dass dieses Mineral seinen Wassergehalt in der Glühhitze nur sehr schwer fahren lässt. Folgende Versuche werden diess beweisen.

Leuchtenbergit in grossen ganzen Krystallen verlor, über der Lampe kurze Zeit geglüht, nur 2,63 p. C.

Dasselbe Mineral verlor, im fein gepulverten Zustande längere Zeit über der Lampe geglüht, in 2 Versuchen mit verschiedenem Material:

a) 8,75 p. C.
b) 9,41 —

Diess ist ziemlich nahe die Menge, welche Komonen angiebt, nämlich 8,56 — 8,68 p. C.

Dagegen verlor der Leuchtenbergit, in feinem Pulver halbstündigem Essenfeuer ausgesetzt, folgende Wassermengen:

1) Leuchtenbergit in grossen, aufgewachsenen Krystallen:

a) 11,11 p. C.
b) 11,25 —

2) Leuchtenbergit in kleinen, hexagondodekaëdrischen Krystallen, die in Steatit eingewachsen waren:

c) 12,50 p. C.

Es scheint durch diese Versuche erwiesen zu sein, dass Komonen bei seiner Analyse des Leuchtenbergits dieses Mineral nur über der Lampe ausgeglüht und deshalb nicht den ganzen, darin enthaltenen Wassergehalt erhalten habe. Aendert man den Wassergehalt des Leuchtenbergits in der Komonen'schen Analyse nach meinen Zahlen um, so erhält man für die grossblättrige, aufgewachsene Varietät dieses Minerals folgende Zusammensetzung:

Kieselerde	34,23
Thonerde	16,31
Eisenoxyd	3,33
Magnesia	35,36
Kalkerde	1,75
Wasser	11,18
	102,16.

Der Kieselerdegehalt ist in dieser Analyse gegen 2 p. C. zu hoch ausgefallen.

Ich habe eine Varietät von Leuchtenbergit untersucht, die in erbsengrossen dodekaëdrischen Krystallen in Steatit eingewachsen war. Diese Krystalle bestanden in 100 Theilen aus:

Kieselsäure	32,35
Thonerde	18,00
Eisenoxydul	4,37
Magnesia	32,29
Wasser	12,50
	99,51.

Diese Zusammensetzung stimmt mit den besten Analysen, die wir vom Chlorit besitzen, überein; man sieht daraus ganz deutlich, dass der Leuchtenbergit nichts Anderes als Chlorit sei.

Im Interesse der Formel des Chlorits sind die Ansichten der Chemiker immer noch getheilt. Die meisten nehmen mit Varrentrapp die Formel $\dot{R}_3 \ddot{Si} + \dddot{Al} \ddot{Si} + 2 \dot{Mg} \dot{H}_2$ an. Geht man von der Ansicht aus, dass die Kieselsäure blos 2 At. Sauerstoff enthalte, so gestaltet sich diese Formel zu:

$$\dot{R}_3 \ddot{Si}_2 + \dddot{Al} \ddot{Si} + 2 \dot{Mg} \dot{H}_2.$$

Diejenigen, welche diese Formeln annehmen, gehen dabei von der Voraussetzung aus, dass der grösste Theil des Eisens in dem Chlorite als Oxydul enthalten sei. Rammelsberg dagegen glaubt, dass das Eisen darin als Oxyd enthalten sei und Thonerde vertrete, und schreibt die Chloritformel $= (\dot{Mg}_3 \ddot{Si}_2 + 3 \dddot{R} \ddot{Si}) + 9 \dot{Mg} \dot{H}$.

Es ist schwer, durch Versuche die Richtigkeit der einen oder der anderen Ansicht zu beweisen, zumal man immer annehmen könnte, dass das Eisen erst später, also nach der Bildung des Minerals, seinen Oxydations-Zustand verändert habe. Nur durch Aufsuchung und Untersuchung solcher Varietäten von Chlorit, in denen das Eisen möglichst vollständig durch andere Basen vertreten wird, liesse sich die Chloritformel mit Sicherheit ableiten. Ich habe einen Chlorit gefunden, der nur 1,37 p. C. Eisenoxyd enthielt. Die Analyse dieses Chlorits musste deutlich zeigen, ob das Eisen Thonerde oder Magnesia vertritt, da bei einer so bedeutenden Verminderung des Eisengehalts der Gehalt der in anderen Chloriten von dem Eisen vertretenen Bestandtheile sich merklich erhöhen musste.

Diesen Chlorit fand ich auf Klüften von Chromeisenstein in Begleitung von Kämmererit und Rhodochrom, in der Nähe des Flusses Balschoi Iremel, District Slatoust. Er bildet drusig verwachsene Hexagondodekaëder und sechsseitige Prismen. Beim Zerschlagen zerspringt er in keilförmige Bruchstücke. Farbe silberweiss. Perlmutterglanz. Specifisches Gewicht 2,603. Seine Zusammensetzung war:

Kieselsäure	30,80
Thonerde	17,27
Eisenoxyd	1,37
Magnesia	37,08
Wasser	12,30
	98,82.

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der anderer, mehr Eisen enthaltender Chlorite, so sieht man ganz deutlich, wie bei Verminderung des Eisengehaltes der Gehalt an Magnesia zunimmt, der Gehalt der Thonerde aber ganz unverändert bleibt. Das Eisen kann also im Chlorit nicht blos als Oxyd, sondern es muss grösstentheils als Oxydul darin enthalten sein; ein Verhältniss, welches auch im Ripidolith stattfindet. Die Varrentrapp'sche Chloritformel ist also die richtige; dieselbe wird, bei der Annahme, dass die Kieselsäure 2 At. Sauerstoff enthalte, zu:

$$\dot{R}_3 \ddot{Si}_2 + \dddot{Al} \ddot{Si} + 2 \dot{Mg} \dot{H}_2.$$

Die Ripidolith-Formel wird unter derselben Bedingung zu:

$$\dot{R}_3 \ddot{Si} + \dddot{Al} \ddot{Si} + \dot{Mg} \dot{H}_3.$$

Beide Formeln geben:

A. *Chlorit.*

	Berechnet	Grüner Chlorit aus Achmatowsk: v. Kobell	Grüner Chlorit aus Achmatowsk: Varrentrapp	Gelb. Chlorit von der Schischimskaja Gora (Leuchtenberg.) nach m. Versuche	Weisser Chlorit von dem Flusse Iremel nach mein. Versuche
$3 \ddot{Si} = 1154,4$	32,62	31,25	30,376	32,35	30,80
$1 \dddot{Al} = 642,3$	18,15	18,72	16,966	18,00	$\dddot{Al}$ 17,27 $\dddot{Fe}$ 1,37
$5 \dot{Mg} = 1291,5$	36,50	$\dot{Mg}$ 32,08 $\dot{Fe}$ 5,10	$\dot{Mg}$ 33,072 $\dot{Fe}$ 4,374	$\dot{Mg}$ 31,29 $\dot{Fe}$ 4,37	$\dot{Mg}$ 37,08
$4 \dot{H} = 450,0$	12,73	12,63	12,632	12,50	12,30
3538,2	100,00	99,78	98,310	98,51	98,82

B. *Ripidolith.*

	Berechnet	Vom Greiner n. v. Kobell	Zillerthal, v. Kobell	Rauris, v. Kobell
2 $\ddot{Si}$ = 769,74	27,67	26,51	27,32	26,06
1 $\dddot{Al}$ = 642,33	23,09	21,81	20,69	18,47
4 $\dot{Mg}$ = 1033,40	37,16	$\dot{Mg}$ 22,83	24,89	14,69
		$\dot{Fe}$, $\dddot{Fe}$ 15,00	15,23	26,87
3 $\dot{H}$ = 337,50	12,08	12,00	12,00	10,45
2780,97	100,00	$\dot{Mn}$ —	0,47	0,62
			Rückstand	2,24
		98,15	100,60	99,40.

Ueber die Zusammensetzung des Steatits aus dem Bruche der Schischimskaja Gora.

Dieser Steatit findet sich nesterweise im Talkschiefer; er wurde bisher für Talk gehalten, von dem er sich aber leicht unterscheiden lässt.

Er bildet gewöhnlich nierenförmige Massen, die auf ihrer Oberfläche mit Xanthophyllit und Magneteisen bedeckt sind; auch bildet er Afterkrystalle nach Formen von Granat und Epidot (?). Farbe grünlich in's Graue; matt; an den Kanten durchscheinend; Bruch splittrig. Fett anzufühlen. Nicht an der Zunge hängend; weich; lässt sich leicht mit dem Messer schneiden. Sehr zähe und schwer zu zerschlagen. Beim Schlag giebt dieser Steatit dem Hammer nach und plattet sich dabei etwas ab. Die vom Hammer getroffene Stelle verliert ihr Durchscheinen und wird weiss.

Spec. Gewicht 2,50.

Grössere Stücke des Minerals verändern sich beim Erhitzen im Kolben gar nicht und geben auch kein Wasser, obgleich das Mineral 13,4 p. C. Wasser enthält. Auch beim Glühen im Platintiegel über der Lampe verloren 100 Gran ganzer Stücke des Minerals nur 0,75 p. C. Es ist diess eine bemerkenswerthe Eigenschaft, die auch der Chlorit der Schischimskaja Gora, wie oben

bemerkt wurde, theilt. Diess Zurückhalten von Wasser in der Glühhitze hängt bei diesen Mineralien übrigens weniger von einer starken Verwandtschaft des Wassers zur Magnesia ab, als vielmehr von Structur-Verhältnissen. Wenn man diese Mineralien zerreibt, so verlieren sie ihr Wasser viel leichter, wiewohl auch in diesem Falle starkes Glühen in der Esse dazu gehört, um dasselbe vollständig auszutreiben.

In der Zange erhitzt, werden Splitter des Minerals an den Kanten weiss, ohne zu schmelzen.

Mit Kobaltsolution gebrannt, färbt es sich schmuzig violett. Das Verhalten gegen Flüsse ist das bekannte des Steatits. Als Resultat der Analyse erhielt man aus 100 Theilen Mineral:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	25,60	13,30	
Thonerde	22,21	10,36	12,02
Eisenoxyd	5,00	1,66	
Magnesia	30,96	11,99	
Wasser	13,43	11,99	
Ungelöstes u. Magneteisen	2,25		
	99,45.		

Der Sauerstoff-Gehalt von $\dddot{Si}$, $\dddot{R}$, $\dot{Mg}$ und $\dot{H}$ ist also nahe gleich. Hieraus folgt die Formel: $\dot{Mg}_3 \dddot{Si} + 2 \dddot{Al} \dddot{Si} + 3 \dot{Mg} \dot{H}_2$. Diese Formel giebt:

		Berechnet,		Gefunden.
$3 \dddot{Si}$	= 1154,61	24,64		25,60
$2 \dddot{Al}$	= 1284,66	27,42	$\dddot{Al}$	22,21
			$\dddot{Fe}$	5,00
$6 \dot{Mg}$	= 1550,10	33,09		30,96
$6 \dot{H}$	= 675,00	14,85		13,43
	4684,37	100,00	Ungel.	2,25
				99,45.

Diese Zusammensetzung hat Aehnlichkeit mit der von Hochstetter und Giwartowsky gefundenen Zusammensetzung des Steatits von Snarum, unterscheidet sich aber doch wesentlich dadurch, das letzteres Mineral 1 Atom Thonerde weniger enthält. Die Sauerstoff-Mengen von $\dddot{Si}$, $\dddot{R}$, $\dot{Mg}$ und $\dot{H}$ verhalten sich nämlich in dem Minerale von Snarum nahe wie 2:1:2:2. Hiernach hat das Mineral folgende Formel: $\dot{Mg}_3 \dddot{Si}_2 + \dddot{Al} \dddot{Si} + 3 \dot{Mg} \dot{H}_2$.

Diese Formel giebt:

	Berechnet.	Gefunden. Hochstetter.		Giwartowsky.
3 $\dddot{Si}$ = 1154,61	28,59		32,03	30,2
1 $\dddot{Al}$ = 642,33	15,97	$\dddot{Al}$	12,52	13,2
		$\dddot{Fe}$	4,48	3,1
6 $\dot{Mg}$ = 1550,10	38,54		37,52	37,9
6 $\dot{H}$ = 675,00	16,90		16,19	17,0
4022,04	100,00		102,74	101,4.

Ueber zwei neue Fundörter von Chondrodit.

Der Chondrodit findet sich am Ural an zwei Stellen, nämlich zu Achmatowsk, eingewachsen in blauem, körnigem Kalkspath, zusammen mit Perowskit, und in dem Bruche an der Schischimskaja Gora, ebenfalls in blauem, körnigem Kalkspath, zusammen mit rothem Apatit. Der Chondrodit der Schischimskaja Gora findet sich theils in eckigen, theils in abgerundeten, nussgrossen, derben Massen mit körnigem Bruche und röthlich-gelber, etwas in's Graue fallender Farbe.

Der Chondrodit von Achmatowsk ist gewöhnlich krystallisirt. Die Krystalle haben verschiedene Grösse. Der grösste Krystall, den ich erhielt, stammt aus der Sammlung des Herrn v. Völckner. Obgleich derselbe zerbrochen ist und nur noch die Hälfte seiner ursprünglichen Grösse besitzen mag, so erreicht er doch noch den Umfang einer Haselnuss. Seine Oberfläche ist bedeckt mit Krystallflächen, die theils matt, theils glänzend sind. Im Innern ist der Krystall stark zerklüftet. Die Kluftflächen sind mit einer weissen, erdigen Substanz bedeckt. Bruch muschlig und glänzend. Glasglanz. Farbe morgenroth. Stark durchscheinend; in dünnen Splittern durchsichtig. Spec. Gew. 3,10.

Im Kolben erhitzt, verändert er sich nicht. In der offenen Röhre erhitzt, giebt er Spuren von Flusssäure. In der Zange erhitzt, schmilzt er nur schwer an den Kanten und wird dabei undurchsichtig und weiss.

Ein Splitter des Minerals in eine Perle aus Borax gelegt und erhitzt, braust damit schwach auf, unter Entwickelung von Kieselflusssäure, und löst sich nach und nach zu einem farblosen Glase. Von Phosphorsalz wird das Mineral ebenfalls leicht zerlegt. Es entwickelt sich Kieselflusssäure; die Perle schwillt stark auf von ausgeschiedener Kieselsäure.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Mineral leicht zerlegt. Es entwickelt sich Kieselflusssäure. Nach dem Eintrocknen und Lösen der Salzmasse in Wasser bleibt Kieselerde ungelöst. In der Lösung fanden sich blos geringe Mengen von Eisenoxyd und viel Magnesia.

Eine quantitative Analyse der Chondrodite vom Ural habe ich nicht ausgeführt, da wir gute Analysen dieses Minerals von anderen Fundörtern von Rammelsberg besitzen.

Nur bedarf die von Rammelsberg aufgestellte Chondrodit-Formel einer Berichtigung, da sie nicht gut mit den Resultaten seiner Analysen übereinstimmt und 4 p. C. Kieselerde mehr giebt, als durch vier übereinstimmende Versuche gefunden wurden. Das Mineral enthält 1 Atom Magnesia mehr, als aus Rammelberg's Formel $= Mg\,Fl + 2\,\dot{Mg}_3\,\dddot{Si}$ folgt. Diese Formel muss also zu: $\dot{Mg}\,Mg\,Fl + 2\,\dot{Mg}_3\,\dddot{Si}$ umgeschrieben werden. Nimmt man blos 2 Atome Sauerstoff in der Kieselerde an, so gestaltet sie sich zu: $\dot{Mg}\,Mg\,Fl + 3\,\dot{Mg}_2\,\ddot{Si}$. Diese Formel giebt:

		Berechnet.
$3\,\ddot{Si}$	= 1154,62	34,41
$7\,\dot{Mg}$	= 1808,45	53,89
1 Mg	= 158,35	4,71
Fl	= 233,80	6,99
	3355,22	100,00.

Bei der Analyse würden also erhalten werden:

Kieselsäure	34,41
Magnesia	61,58
Fluor	6,99
	102,98.

Rammelberg's Analysen gaben:

	Gelber Chondrodit von Nordamerika.		Gelber Chondrodit von Pargas.	Grauer Chondrodit von Pargas.
	a.	b.	c.	d.
Kieselsäure	33,06	33,97	33,10	33,19
Talkerde	55,46	56,97	56,61	54,50
Eisenoxydul	3,65	3,48	2,35	6,75
Fluor	7,60	7,44	8,69	9,69
	99,77	101,86	100,75	104,13.

30) *Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung des Monazits, namentlich in Beziehung auf den angeblichen Thorerde-Gehalt desselben.*

Bekanntlich hatte ich gefunden, dass weder der Pyrochlor von Miask, noch der Monazit Thorerde enthalten.[1] In Beziehung hierauf äussert sich Berzelius im 25. Jahresberichte wie folgt: „In Uebereinstimmung mit der Correction in Wöhler's Angaben (in Betreff der Zusammensetzung des Pyrochlors von Miask) hat Hermann eine ähnliche in Bereitschaft für Kersten's Analyse des Monazits. Derselbe besteht nach Hermann aus:

Phosphorsäure	28,05
Ceroxyd	40,12
Lanthanoxyd	27,41
Kalkerde	1,46
Talkerde	0,80
Zinnoxyd	1,75
Manganoxydul, Eisenoxyd	Spuren
	99,59.

Nach Hermann hat Kersten eins von den in warmem Wasser weniger als in kaltem löslichen Salzen von schwefelsaurem Lanthanoxyd für Thorerdesalz gehalten. Zu Kersten's Entschuldigung dürfte angeführt werden können, dass er, ehe er die von ihm gefundene Erde für Thorerde erklärte, mir eine kleine Probe davon in einem Briefe zugesandt hatte, mit der Bitte, dass ich sie untersuchen möge. Dass das, was ich damals prüfte, sich wie Thorerde verhielt, und dass es weder Ceroxyd, noch das damals noch unbekannte (?) Lanthanoxyd enthielt, kann ich versichern."

Was die Bemerkung von Berzelius in Betreff der Correction der Angaben von Wöhler und Kersten anbelangt, so habe ich mich in meiner Abhandlung über den Pyrochlor über die Veranlassung dazu ausgesprochen. Demnach lag dieselbe keinesweges in Mangel an Vertrauen zu den Angaben der genannten Gelehrten, sondern in der Absicht, mir Thorerde zu verschaffen. Ehe ich nämlich an die Bearbeitung der russischen Mineralien ging, hielt ich es für nöthig zu meiner eigenen Belehrung, die in diesen Mineralien vorkommenden seltenern Substanzen einer Bearbeitung zu unterwerfen. In Folge dieser Absicht entstanden damals meine Untersuchungen über Cer, Lanthan und Zirkonerde. Auch die

Thorerde, die in einigen russischen Mineralien vorkommen sollte, wünschte ich näher kennen zu lernen. Da ich mir keinen Thorit verschaffen konnte, so suchte ich diese Erde aus Pyrochlor und Monazit darzustellen, fand aber zu meiner Verwunderung keine Spur dieser Erde in den genannten Mineralien, obgleich Wöhler in dem Pyrochlor von Miask 13,15 p. C. cerhaltige Thorerde und Kersten in dem Monazite 17,95 p. C. reine Thorerde gefunden haben wollten. Eine so wesentliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung dieser Mineralien bedurfte einer Berichtigung. Die Frage kann also nur sein: Wer von uns hat Recht? Der Umstand, dass Kersten eine Probe der Substanz, die er für Thorerde hielt, zuvor an Berzelius sandte, und dass Berzelius fand, dass sich dieselbe wie Thorerde verhielt, enthebt natürlich Kersten aller Verantwortlichkeit; für mich entstand aber daraus die Verpflichtung, den Gegenstand einer erneuerten Prüfung zu unterwerfen. Ich habe diess gethan und bin, wie man aus nachstehenden Versuchen ersehen wird, abermals zu dem Resultate gekommen, dass der Monazit *keine* Thorerde *enthalte*.

Die Monazit-Krystalle haben ein nicht ganz übereinstimmendes spec. Gewicht. Vier verschiedene Proben gaben mir: 5,000; 5,125; 5,180; 5,250.

Da Thorerde eine sehr schwere Substanz sein soll, so musste man vermuthen, dass, wenn diese Erde im Monazite vorkäme, die schwersten Krystalle am meisten davon enthalten müssten. Zu nachstehenden Versuchen wurden daher die schwereren Krystalle von 5,18 — 5,25 spec. Gewicht besonders ausgesucht.

Sie wurden fein zerrieben, mit ihrer doppelten Menge trocknem kohlensaurem Natron innig gemengt und das Gemenge in der Esse geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser ausgekocht. Es blieb hierbei ein braunes Pulver ungelöst, welches die im Monazit enthaltenen Basen enthielt. In der wässrigen alkalischen Lösung war Phosphorsäure und eine wechselnde, gewöhnlich geringe, mitunter ganz verschwindende Menge von Zinnsäure enthalten.

Die Basen des Monazits lösen sich leicht in Schwefelsäure, manchmal ganz vollständig, häufiger aber unter Zurücklassung einer geringen Menge eines weissen Pulvers auf, welches sich wie Tantalsäure verhielt. Letzterer Umstand trat gewöhnlich dann ein, wenn die Probe keine Zinnsäure enthielt, in welchem Falle also

dieselbe durch Tantalsäure vertreten wurde. — Die Auflösung der wie oben dargestellten Monazitbasen in Schwefelsäure hat eine gelbe Farbe, beim Verdunsten der Lösung bleibt ein gelbes Salz, welches bei stärkerer Erhitzung seine Farbe verändert und weiss wird, welche Farben-Veränderung darauf beruht, dass das gelbe schwefelsaure Ceroxyd beim Erhitzen Sauerstoff und Schwefelsäure verliert und in weisses schwefelsaures Ceroxydul übergeht. Zu nachstehenden Versuchen wurde immer das weisse, Ceroxydul enthaltende Salz verwendet, welches Salz ich der Kürze wegen Monazitsalz nennen werde.

Das geglühte Monazitsalz löst sich leicht und vollständig in kaltem Wasser auf; nur wenn es zu lange geglüht worden war, bleibt etwas weisses basisches Salz ungelöst, das aber durch Zusatz einer geringen Menge freier Säure ebenfalls leicht gelöst wird.

1 Theil Monazitsalz in 5 Theilen kalten Wassers gelöst, giebt eine Auflösung, die beim Erwärmen Krystalle absetzt, die ein Gemenge sind von schwefelsaurem Ceroxydul und schwefelsaurem Lanthanoxyd; also von Salzen, die bekanntlich in kaltem Wasser viel löslicher sind als in heissem.

1 Theil Monazitsalz und 50 Theile kaltes Wasser geben eine Lösung, die beim Erhitzen bis zum Kochen ganz klar bleibt. Nur wenn das Salz nicht vollständig reducirt war und noch etwas schwefelsaures Ceroxyd enthielt, wird die Lösung beim Erwärmen trübe, unter Abscheidung eines der Schwefelmilch ähnlichen, ganz lichtegelben Niederschlags. Derselbe ist $\dddot{C}e_2 \dddot{S}_3 + 9 \dot{H}$. 1 Theil Monazitsalz mit 15 Theilen kalten Wassers geben eine Lösung, die beim Erhitzen anfänglich ganz klar bleibt. Wenn man aber diese Lösung lange Zeit kocht, unter fortwährender Erneuerung des verdampfenden Wassers, so setzt sich an den Wänden und auf dem Boden des Gefässes eine weisse Salzrinde und ein krystallinisches Pulver ab. Da dieses Salz von Kersten für schwefelsaure Thorerde gehalten worden zu sein scheint, so werde ich auf dasselbe später ausführlicher zurückkommen.

137,21 Theile wasserfreies Monazitsalz lösten sich in kaltem Wasser zu einer klaren Lösung, die, mit salzsaurem Baryt versetzt, 173,00 Schwerspath gaben; dieselben enthielten mithin 59,46 Theile Schwefelsäure und 77,75 Theile reducirte Basen. Letztere bestanden nach meiner früheren Untersuchung des Monazits aus:

Ceroxydul	43,34	Theile,	welche Schwefelsäure	sättigen:		32,178	Theile,
Lanthanoxyd	31,79	-	-	-	-	22,760	-
Kalkerde	1,70	-	-	-	-	2,388	-
Magnesia	0,92	-	-	-	-	1,800	-
Reduc. Basen	77,75		Berechnete Schwefelsäure			59,126	
			Gefundene Schwefelsäure			59,460	
					Differenz	0,334.	

Diese Uebereinstimmung der berechneten und gefundenen Sättigungs-Capacität der Monazitbasen, wenn man der Berechnung die von mir gefundene Zusammensetzung des Monazits zu Grunde legt, beweist die Richtigkeit meiner Analyse und die Abwesenheit eines einigermaassen erheblichen Thorerdegehalts in diesem Minerale. Denn legt man dieser Berechnung Kersten's Angabe der Zusammensetzung des Monazits zu Grunde, so erhält man für dieselbe Quantität reducirter Monazitbasen folgende Verhältnisse:

Ceroxydul	27,24	Theile,	welche Schwefelsäure	sättigen:		20,22	Theile,
Lanthanoxyd	26,34	-	-	-	-	18,85	-
Thorerde	20,20	-	-	-	-	11,97	-
Manganoxydul	2,09	-	-	-	-	2,35	-
Kalkerde	1,88	-	-	-	-	2,65	-
Monazitbasen	77,75		Berechnete Schwefelsäure			56,04	
			Gefundene Schwefelsäure			59,46	
					Differenz	3,42	Schwefelsäure,

oder 9,95 Schwerspath. 137,21 Monazitsalz hätten also statt 173,00 Schwerspath 163,05 Theile geben müssen, wenn Kersten's Analyse richtig wäre; es ist diess eine Differenz, welche die gewöhnlichen Beobachtungsfehler bei weitem übersteigt.

Ich komme jetzt wieder zu dem Salze zurück, welches sich niederschlägt, wenn man eine Auflösung von 1 Theil Monazitsalz in 15 Theilen Wasser lange Zeit, unter fortwährendem Ersetzen des verdampfenden Wassers, kocht, und welches von Kersten für schwefelsaure Thorerde gehalten worden zu sein scheint. Es leuchtet ein, dass, wenn der Monazit Thorerde enthielte, dieselbe in diesem durch Kochen niedergeschlagenen Salze enthalten sein müsste. Dieses Salz bestand aus:

Basis	56,93
Schwefelsäure	28,79
Wasser	14,28
	100,00.

Das trockne Salz bestand demnach aus:

Basis	66,42
Schwefelsäure	33,58
	100,00.

Diese Zusammensetzung nähert sich in der That der Zusammensetzung der durch Kochen niedergeschlagenen schwefelsauren Thorerde. Diese besteht nämlich nach Berzelius aus:

Thorerde	53,82
Schwefelsäure	31,85
Wasser	14,33
	100,00,

das trockne Salz dagegen aus:

Thorerde	62,77
Schwefelsäure	37,23
	100,00.

Auch war bis jetzt kein schwefelsaures Salz von Ceroxydul und Lanthanoxyd bekannt, welches mit dieser Zusammensetzung übereinstimmt. Bei der näheren Untersuchung dieses Salzes fand es sich aber, dass dasselbe kein Thorerdesalz, sondern gewässertes $\dot{C}e_3 \dddot{S}_2$ sei. Dieses Salz bildete weisse Rinden, die fest an den Wänden des Gefässes hafteten, in dem die Lösung gekocht worden war, und auch ein krystallinisches Pulver. Es löste sich in kaltem Wasser auf, wiewohl nicht ganz vollständig. Die Lösung gab mit Ammoniak einen schleimigen Niederschlag von der Farbe des Ceroxydul-Hydrats. Dieser Niederschlag oxydirte sich an der Luft und trocknete zu braunen Stücken aus. Geglüht, stellte er ein ziegelrothes Pulver dar, dessen specifisches Gewicht 5,80 betrug. Verdünnte Salpetersäure zog aus dem geglühten Pulver nur eine sehr geringe Menge Lanthanoxyd aus und liess dasselbe grösstentheils ungelöst. Vor dem Löthrohre verhielt sich dasselbe wie Ceroxyd. Concentrirte Schwefelsäure löste dasselbe in der Wärme leicht mit gelber Farbe auf. Beim Verdunsten der gelben Lösung blieb ein gelbes Salz, das bei stärkerer Erhitzung weiss wurde. Das reducirte Salz löste sich leicht in kaltem Wasser auf. Die 20 Theile Wasser enthaltende Lösung blieb beim Erhitzen ganz klar; erst nach längerem Kochen setzte sich aus dieser Lösung wieder eine weisse Salzrinde von gewässertem $\dot{C}e_3 \dddot{S}_2$ an das Gefäss an.

Aus diesen Versuchen folgt, dass das untersuchte Salz kein Thorerdesalz war. In diesem Falle hätte Ammoniak in der Lösung desselben einen weissen Niederschlag erzeugen und nach dem Glühen eine weisse Erde von einem spec. Gewicht von 9,402 zu-

rückbleiben müssen. Da das hierbei erhaltene braune Oxyd ein spec. Gewicht von 5,80 besass, da es ferner mit Schwefelsäure ein Salz gab, das, nach der Reduction in 20 Theilen Wasser gelöst, eine Lösung gab, die beim Erwärmen keine schwefelsaure Thorerde absetzte, so folgt, dass darin nicht einmal eine Spur von Thorerde enthalten sein konnte.

Vollkommen reines, aus Cerit dargestelltes, schwefelsaures Ceroxydul wurde in 20 Theilen Wasser gelöst und die Lösung unter fortwährender Erneuerung des verdampften Wassers lange Zeit gekocht. Hierbei setzte sich an den Wänden des Gefässes eine weisse Salzrinde ab, die ganz die Beschaffenheit der aus Monazitsalz erhaltenen hatte.

Dieses Salz bestand im wasserfreien Zustande aus:

		Berechnet.	Gefunden.
3 Ce	= 2025,00	66,89	66,42
2 S	= 1002,32	33,11	33,58
$Ce_3 S_2$	= 3027,32	100,00	100,00.

Dass übrigens Kersten *dieses Salz* für schwefelsaure Thorerde genommen zu haben scheint, ergiebt sich aus einer Vergleichung der von uns bei den Analysen des Monazits erhaltenen Resultate.

Kersten erhielt nämlich:

Phosphorsäure	28,50
Ceroxyd	26,00
Lanthanoxyd	23,40
Thorerde	17,95
Manganoxydul	1,86
Kalkerde	1,68
Zinnsäure	2,10
	101,49.

Setzt man in Kersten's Analyse statt Thorerde Ceroxyd, so gestaltet sich die Zusammensetzung des Monazits wie folgt:

	Nach Kersten.	Nach meiner Analyse.
Phosphorsäure	28,50	28,05
Ceroxyd	43,95	40,12
Lanthanoxyd	23,40	27,41
Kalk	1,68	1,46
Manganoxydul	1,86	Spur
Magnesia	—	0,80
Zinnsäure	2,10	1,75
	101,49	99,59.

Diese Uebereinstimmung wird noch grösser, wenn man berücksichtigt, dass das oben erwähnte, aus Monazitsalz durch Kochen

abgeschiedene basisch-schwefelsaure Ceroxydul nicht blos reines Ceroxydul, sondern auch noch eine geringe Menge Lanthanoxyd enthielt. Deshalb muss der Lanthan-Gehalt in Kersten's Analyse etwas höher und der Ceroxyd-Gehalt etwas niedriger angesetzt werden.

Bemerken muss ich hier aber noch, dass die Analysen des Monazits noch einer anderen, sehr wesentlichen Berichtigung bedürfen. Bei denselben wurde die Annahme zu Grunde gelegt, dass der Monazit das Cer im Zustande des Oxyds enthalte. Diese Annahme stützte sich auf den Umstand, dass das Monazit-Pulver beim Kochen mit Salzsäure Chlor entwickelt. Bei meinen fortgesetzten Untersuchungen über den Monazit schien es mir nöthig nachzusehen, ob in diesem Minerale *alles* Cer als Oxyd enthalten sei, oder ob nicht ein Theil davon darin als Oxydul vorkomme. Ich suchte diese Frage durch Zerlegen des Monazits mit Schwefelsäure und Kochen der Lösung mit Kupfer zu beantworten. Hierbei fand ich, dass der Monazit von Schwefelsäure zwar nur theilweise zerlegt werde, dass aber der gelöste Theil, wenn zu dem Versuche ungeglühtes Monazitpulver angewandt wurde, eine *fast farblose* Flüssigkeit bildete, in der nur Spuren von Ceroxyd, aber viel Ceroxydul enthalten waren. Wenn das Cer als Oxyd im Monazite enthalten wäre, so hätte bei diesem Versuche eine intensiv gelbe Lösung erhalten werden müssen. Der Monazit enthält also das Cer als Oxydul.

Nach dieser Correctur gestaltet sich meine Analyse des Monazits wie folgt:

		Sauerstoff.	
Phosphorsäure	28,05	15,72	
Ceroxydul	37,36	5,53	10,16
Lanthanoxyd	27,41	3,91	
Kalk	1,46	0,42	
Magnesia	0,80	0,30	
Zinnsäure	1,75	0,37	
	96,83.		

Der Verlust von 3,17 p. C. rührt daher, dass ich zu jener Analyse an der Luft geglühtes Monazitpulver angewandt hatte. Hierbei war es dunkler und röther geworden und hatte sein Gewicht zwar scheinbar nicht verändert, doch hatte es Feuchtigkeit verloren und dagegen Sauerstoff aufgenommen. Das Ceroxydul hatte sich also zu Ceroxyd oxydirt.

Das Zinnoxyd ist dem Monazite als Stannat mechanisch bei-

gemengt. Man sieht, wenn man Bruchstücke von Monazit unter der Loupe betrachtet, ganz deutlich glänzende Puncte von Stannat oder in anderen Proben von Tantalaten. Beim Zerreiben und Schlämmen des Monazits bleibt ein schweres, glänzendes Pulver zurück, welches vorzugsweise aus diesen Verbindungen besteht. Leider lässt sich über den Sättigungsgrad dieser Verbindungen vor der Hand nichts Sicheres sagen. Wenn das Stannat, wie der Monazit, 3 Atome Basis auf ein Atom Säure enthält, so sättigten 1,75 Zinnsäure eine Menge Basen, welche 0,555 Sauerstoff enthalten müssten. Diese Sauerstoff-Menge abgezogen von dem ganzen Sauerstoff-Gehalte der Monazitbasen, bleiben 9,605 Sauerstoff für die mit 28,05 Theilen Phosphorsäure verbundenen Basen. Da diese 28,05 Theile Phosphorsäure 15,72 Sauerstoff enthalten, so gestaltet sich die Proportion des Sauerstoffes der Phosphorsäure zu dem Sauerstoffe der damit verbundenen Basen wie 5,00 : 3,05, folglich sehr nahe wie 5,00 : 3,00. — Der Monazit ist daher nichts Anderes als neutrales phosphorsaures Ceroxydul, in dem, wie gewöhnlich, ein grosser Theil des Ceroxyduls durch Lanthanerde und ein sehr geringer Theil durch Kalk, Magnesia und Manganoxydul vertreten wird. Die Monazitformel ist also:

$$\left.\begin{matrix}\dot{C}e_3\\ \dot{L}a_3\end{matrix}\right\}\ddot{\ddot{P}}.$$

Diess ist übrigens nur die Zusammensetzung der leichteren Varietäten von Monazit, mit einem spec. Gewichte von ungefähr 5,00, von der Monazit-Grube Nr. 1. Die schwereren Varietäten enthalten viel weniger Phosphorsäure, nur 22 — 25 p. C. Auch wird in diesen gewöhnlich der grösste Theil der Zinnsäure durch Tantalsäure vertreten. Sie gehen offenbar über in ein Mineral, welches auf der Uranotantalit-Grube vorkommt und welches ich sogleich unter dem Namen von Monazitoïd beschreiben werde.

31) *Ueber Monazitoïd, ein neues Mineral.*

Der Monazitoïd hat, wie schon sein Name andeutet, grosse Aehnlichkeit mit Monazit. Es ist sogar sehr schwer, bestimmte äussere Charaktere anzugeben, durch die sich dieses Mineral mit Sicherheit von dem Monazite unterscheiden liesse, indem beide Mineralien offenbar in einander übergehen. Und doch ist die quantitative Mischung beider Mineralien sehr verschieden.

Der Monazitoïd findet sich gemeinschaftlich mit Ytteroilmenit, Uranotantalit, Columbit und Granat auf einem Granitgange, der Miascit durchsetzt, auf der Uranotantalit-Grube, auf der Ostseite des Ilmensees bei Miask.

Er ist stets krystallisirt, und zwar in zwei verschiedenen Formen. Die eingewachsenen Krystalle haben die Form des Monazits. Wie dieser bildet er zwei- und eingliedrige, tafelartige Krystalle, bestehend aus dem rhombischen Prisma *g* mit der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante *b* und den schiefen Endflächen *c* und *d* an der vorderen und *d'* an der hinteren Seite. Die Endflächen sind an dem oberen und unteren Ende so nahe gerückt, dass sie sich berühren und die stumpfe Kante des Prisma's *g* ganz verdrängen.

Durch das Anlegegoniometer konnte kein Unterschied in den Winkeln der eingewachsenen Krystalle des Monazits und Monazitoïds bemerkt werden. Die aufgewachsenen Krystalle des Monazitoïds sind dagegen zwei- und eingliedrige Octaëder. Es ist diess eine für den Monazitoïd charakteristische Form, da sie bei dem Monazite bisher noch nicht beobachtet worden ist. Diese Octaëder sind den Seitenkanten parallel gestreift und oft verwachsen, wodurch Formen entstehen, die Aehnlichkeit haben mit scharfen, ungleichseitigen, sechsseitigen Pyramiden.

Die aufgewachsenen Krystalle sind in der Regel klein. Die eingewachsenen Krystalle dagegen sind gewöhnlich viel grösser als die Monazitkrystalle. Ich besitze einen Krystall von Monazitoïd, der einen Quadratzoll Oberfläche hat und 150 Gran wiegt. Dagegen sind die Krystalle des Monazitoïds nie so scharf begrenzt und nett wie die Monazite. Die Flächen des ersteren Minerals sind häufig gekrümmt und durch Verwachsen verschiedener Individuen uneben; auch gewöhnlich zerbrochen.

Die Farbe des Monazitoïds ist verschieden von der des Monazits, und diess ist noch das sicherste äussere Unterscheidungszeichen beider Mineralien. Der Monazitoïd hat nämlich stets eine *braune* Farbe; in den Nüancen des Monazits waltet dagegen stets die rothe Farbe vor.

Der Monazitoïd ist glänzend. Auf der Oberfläche wenig glänzend; auf dem Bruche stärker glänzend. Von Harzglanz. Der Monazit dagegen ist auf der Oberfläche stets matt; auf dem

Bruche gewöhnlich matt und erdig; nur stellenweise glänzend von Perlmutterglanz.

Bruch des Monazitoïds keinmuschlig in's Splittrige.

Bruch des Monazits blättrig in's Erdige.

Der Monazitoïd ist ausserdem stark durchscheinend. Härte des Apatits. Spec. Gew. 5,281.

Im Kolben erhitzt, giebt der Monazitoïd etwas Wasser (1,36 p. C.).

In der Zange geglüht, leuchtet er stark, ohne zu schmelzen.

Gegen Flüsse verhält er sich wie Monazit.

Mit Salzsäure gekocht, entwickelt das Pulver des Minerals etwas Chlor. Es entsteht dabei eine gelbe Auflösung, bleibt aber viel ungelöst.

Von Schwefelsäure wird das Mineral ebenfalls nur theilweise gelöst. Hierbei entsteht eine fast farblose Lösung; das Mineral kann daher nur Spuren von Ceroxyd enthalten, der bei weitem grösste Theil des Cers muss als Oxydul in demselben enthalten sein.

Das fein zerriebene Mineral wurde mit seiner doppelten Menge von kohlensaurem Natron in der Esse zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse hinterliess nach dem Auskochen mit Wasser 82,07 p. C. ungelöste Oxyde.

In der alkalischen Lösung fanden sich nur Spuren von Zinnoxyd und Thonerde. Mit salzsaurem Kalk gefällt, erhielt man phosphorsauren Kalk mit 17,94 p. C. Phosphorsäure.

Obige 82,07 p. C. Oxyd wurden mit concentrirter Schwefelsäure eingedampft und die hierbei bleibende Salzmasse zur Verjagung der freien Schwefelsäure und Reduction des Ceroxyds gelinde geglüht. Beim Lösen der schwefelsauren Salze in kaltem Wasser blieben 0,27 p. C. tantalähnliche Substanz ungelöst.

Zu der Lösung der schwefelsauren Salze wurde schwefelsaures Kali gesetzt und Ceroxydul und Lanthanoxyd als Doppelsalze niedergeschlagen und mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen. In der abfiltrirten Flüssigkeit brachte Ammoniak nur Spuren eines Niederschlags von Eisenoxyd hervor. Weder kleesaures noch phosphorsaures Ammoniak gaben Spuren von Niederschlägen. Die Doppelsalze von schwefelsaurem Ceroxydul und Lanthanerde mit schwefelsaurem Kali wurden in kochendem Wasser gelöst und die Lösung durch Ammoniak gefällt.

Der Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung verdampft, das Salz geglüht und die zurückgebliebenen Oxyde mit verdünnter Salpetersäure digerirt. Es blieben hierbei 53,00 p. C. Ceroxyd = 49,35 p. C. Ceroxydul ungelöst.

Die salpetersaure Lösung enthielt 22,80 p. C. Lanthanoxyd. Dasselbe wurde durch freie Phosphorsäure niedergeschlagen. In der Lösung blieben 1,50 p. C. Kalk mit Spuren von Magnesia.

Man erhielt also:

		Sauerstoff.	
Ceroxydul	49,35	7,31	10,78
Lanthanoxyd	21,30	3,04	
Kalk	1,50	0,43	
Phosphorsäure	17,94	10,05	
tantalähnliche Substanz	6,27		
Wasser	1,36		
Magnesia, Eisenoxyd	Spuren		
	97,92.		

Die tantalähnliche Substanz des Monazitoïds vertritt offenbar die Zinnsäure des Monazits. Diese Substanz zeigte in ihrem Verhalten die charakteristischen Eigenschaften der Tantalsäure des finnischen Tantalits. Wie diese färbte sie die Flüsse nicht und wurde beim Glühen nicht gelb. Sie enthält also ungefähr 0,80 Sauerstoff und scheint dem Minerale als $\dot{R}_2 \ddot{T}a$ beigemengt zu sein.

Zieht man also von dem Sauerstoffe der Basen 0,80 für den Sauerstoff der Basen des Tantalats ab, so bleiben 9,98 Sauerstoff für die mit der Phosphorsäure verbundenen Basen. Da die damit verbundene Phosphorsäure 10,05 Sauerstoff enthält, so folgt, dass der Monazitoïd nach der Formel $\left.\begin{matrix}\dot{C}e_5\\ \dot{L}a_5\end{matrix}\right\} \dddot{\ddot{P}}$ zusammengesetzt sei.

$\left.\begin{matrix}\dot{C}e_3\\ \dot{L}a_3\end{matrix}\right\} \dddot{\ddot{P}}$ und $\left.\begin{matrix}\dot{C}e_5\\ \dot{L}a_5\end{matrix}\right\} \dddot{\ddot{P}}$ oder Monazit und Monazitoïd haben, wie oben gezeigt wurde, gleiche Form. Sie sind also heteromerisch, da sie bei gleicher Form verschiedene Zusammensetzung besitzen. Wie alle heteromerischen Mineralien haben sie grosse Neigung, sich zu vermengen. Solche Gemenge sind die oben erwähnten Monazite mit 22—25 p. C. Phosphorsäure und einem spec. Gewichte von 5,12—5,25. Ein mit Monazitoïd gemengter Monazit von 5,18 spec. Gewicht gab:

Phosphorsäure	22,70
Tantalsäure	3,75
Ceroxydul Lanthanoxyd mit geringen Mengen Kalk u. Magnesia und Spuren von Zinnsäure	73,55
	100,00.

Er bestand also, obgleich er vollkommen krystallisirt war, aus nahe gleichen Theilen Monazit und Monazitoïd. Dergleichen heteromerische Gemenge behalten, da die einzelnen Gemengtheile gleiche Form besitzen, auch die ursprüngliche Form der Gemengtheile bei. Sie erscheinen als regelmässig krystallisirte Mineralien und haben daher den krystallographischen Charakter chemischer Verbindungen. Bei der Analyse erweisen sie sich aber als Gemenge. Die Anzahl solcher Mineralien ist ausserordentlich häufig. Durch die Heteromerie erleidet also der Satz: „dass gleiche Form bei gleicher qualitativer Mischung gleiche quantitative Mischung bedinge," eine wesentliche Modification.

Nachtrag. Ueber die Zusammensetzung des Gibbsits.

Da der Gibbsit von Richmond in Massachusetts in Nordamerika nach den Analysen von Thomson und Torrey aus $\ddot{\text{Al}}\dot{\text{H}}_3$ bestehen soll, so hätte er die Zusammensetzung wie Hydrargillit. Die äussere Beschaffenheit beider Mineralien ist aber so verschieden, dass eine Wiederholung der Analyse des Gibbsits nothwendig schien. Nachstehende Untersuchung habe ich mit einem schönen Exemplare von Gibbsit von dem oben angegebenen Fundorte, welches ich der Güte des Herrn F. Marcae in Philadelphia verdankte, ausgeführt.

Dieser Gibbsit bildete einen weissen, tropfsteinartigen, blättrigen Ueberzug auf Brauneisenstein. Er zeigte keine Spur krystallinischer oder faseriger Structur.

Beim Glühen verlor er 35,00 p. C. Wasser.

Das wasserfreie Pulver wurde mit Natronhydrat glühend zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse löste sich mit Hinterlassung von 2 p. C. grauer Flocken auf, die aus Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd bestanden.

Die alkalische Lösung enthielt 26,129 p. C. Thonerde und 36,871 p. C. Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure wurde von der Thonerde auf die Weise getrennt, dass man zu der alkalischen Lösung überschüssige Salpetersäure setzte und die Kohlensäure durch Erwärmen der Flüssigkeit austrieb. Zu der sauren Flüssigkeit wurde zuerst salpetersaurer Kalk im Ueberschuss und hierauf nach und nach Ammoniak gesetzt. Hierbei fiel zuerst phosphorsaurer Kalk und zuletzt reine Thonerde nieder. Man digerirte den gemengten Niederschlag, nachdem er gut ausgewaschen worden war, mit einer verdünnten Auflösung von Natronhydrat, welche die Thonerde löste und den phosphorsauren Kalk ungelöst liess.

Dass das von der Natronlauge Ungelöste wirklich phosphorsaurer Kalk war, erkannte man daran, dass dieses Residuum, mit Schwefelsäure digerirt und mit Weingeist ausgewaschen, eine weingeistige Lösung gab, die nach dem Verdunsten und Glühen des Rückstandes Phosphorsäure hinterliess.

Der untersuchte Gibbsit bestand demnach aus:

Thonerde	26,129
Phosphorsäure	36,871
Wasser	35,000
Ungelöstes	2,000
	100,000.

Nach Abzug des Ungelösten bleibt für die Zusammensetzung des reinen Gibbsits:

Thonerde	26,66
Phosphorsäure	37,62
Wasser	35,72
	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: $\dddot{Al}\ddot{\ddot{P}} + 8\dot{H}$. Dieselbe giebt:

		Berechnet.
$\dddot{Al}$	= 642,33	26,38
$\ddot{\ddot{P}}$	= 892,28	36,65
$8\dot{H}$	= 900,00	36,97
$\dddot{Al}\ddot{\ddot{P}} + 8\dot{H}$	= 2434,61	100,00.

Wir kennen also bis jetzt folgende natürliche Verbindungen von Thonerde mit Phosphorsäure:

Gibbsit $= \dddot{Al}\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 8\dot{H}$

Kalait $= \dddot{Al}_2\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 5\dot{H}$

Peganit $= \dddot{Al}_4\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 6\dot{H}$

Fischerit $= \dddot{Al}_2\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 8\dot{H}$

Wawellit $= (\dddot{Al}_2\ Al\ Fl_3) + 6(\dddot{Al}_4\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_3 + 18\dot{H})$.

III.

Ueber den Zusammenhang der Dichtigkeit der Dämpfe mit den chemischen Aequivalenten.

Von

A. Bineau.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. XVIII. 3. Sér. p. 216.*)*

Gay-Lussac bereicherte, indem er in seiner vortrefflichen Arbeit über die Zusammensetzung der Gase (*Mém. de la Soc. d'Arcueil, T. II*) auf die Einfachheit der beobachteten Verhältnisse der zusammensetzenden Bestandtheile aufmerksam machte, die Wissenschaft mit einem der fruchtbarsten Principe. Auf diese Basis gestützt, haben sich eine Menge der interessantesten Resultate entwickelt, und es wird vielleicht die Zeit kommen, wo durch das von Chemikern und Physikern in diesem Zweige verbreitete Licht es dem Mathematiker gestatten wird, die Gesetze, nach welchen die Ordnung der Molecüle geschehen, festzustellen und das Dunkel, das noch über der inneren Constitution der Materie schwebt, aufzuklären.

Die Ermittelung irgend einer Qualität durch die Sinne kann selbst dem geschicktesten Beobachter nur approximative Resultate geben, und es wird uns stets eine Unmöglichkeit bleiben, eine absolute Genauigkeit durch Messungen zu erreichen. Physikalische Gesetze, welche sich auf durch das Experiment gewonnene Zahlen stützen, sind daher auch nur innerhalb der Grenzen ihrer Approximationen richtig. Auch hat man schon mehr als einmal gesehen, dass die Gesetze der Astronomie oder der Physik, die den Schein der grössten Allgemeinheit oder Einfachheit an sich

trugen, durch die Fortschritte der Wissenschaft oder durch vervollkommnete Beobachtungen eine andere Gestalt annahmen. Zunächst modificirten Einschränkungen und Ausnahmen das ursprüngliche Princip, und sobald man nach Ursachen desselben strebte und diese aussprach, musste man auch Ursachen von Perturbationen neben jenen zulassen.

In der Natur der gasförmigen Körper scheint eine Kraft thätig zu sein, welche die Wirkung des Druckes auf dieselben nach dem Mariotte'schen Gesetze, die Aenderungen ihrer Volumina durch Temperaturwechsel nach dem Gesetze Gay-Lussac's, und die Proportionen in ihren Verbindungen nach einem von demselben Gelehrten festgestellten Gesetze vor sich gehen lässt. Neben dem Einflusse dieser Kraft, die fast stets vorherrscht, zeigen sich dann stets auch störende Ursachen, welche Abweichungen zwischen den beobachteten Resultaten und den nach jenen Gesetzen gefundenen veranlassen. Häufig sind diese Differenzen so geringfügig, dass sie die allerdelicatesten Versuche, z. B. so weit sie Magnus und Regnault getrieben haben, erfordern, um sie hervortreten zu lassen. In anderen Fällen dagegen machen sie sich so sehr geltend, dass approximative Bestimmungen genügen, um sie zu entlarven. Die Versuche von Cagniard-Latour haben schon seit länger Zeit die Existenz von Anomalien dieser Art nachgewiesen. Der berühmte Verfasser der Mechanik der Himmelskörper schreibt sie der zu grossen Annäherung der Molecüle zu. Ich will zeigen, wie weit es nöthig ist, diese Erklärung zu modificiren, wenn man sie auf einige analoge Anomalien anwendet, und man wird sehen, dass es Umstände giebt, unter welchen die Entfernung der Molecüle um ein Beträchtliches durch die Differenz der Temperaturen überschritten wird.

In seiner Abhandlung über die gasförmigen Körper sagt Gay-Lussac, bei Angabe einiger Resultate von Ammoniakverbindungen: „man könnte, wenn es möglich wäre, alle Säuren und alle Alkalien gasförmig darzustellen, annehmen, dass ihre Verbindungen aus gleichen Volumen Säuren und Alkalien bestehen.“ In Folge dessen müsste für diese beiden Classen von Körpern unter der Dichtigkeit ihrer Gase und den Aequivalenten derselben ein und dasselbe Gesetz gelten, wenn man letztere im Sinne der gemeinschaftlichen Uebereinkunft annimmt.

Gerhardt hat kürzlich dieses Princip auf alle einfachen und

zusammengesetzten Verbindungen ausgedehnt, aber zur gleichen Zeit auch die Aequivalente nach einem anderen Principe angenommen. Es ist nicht meine Sache, über diesen Wechsel der Bezeichnung in dem Ausdrucke *chemischer Aequivalente* abzuurtheilen, welche schliesslich stets zu verschiedenen Ansichten führt. Prüft man aber die Principe, so wie sie von ihrem Autor entwickelt wurden, so findet man, dass sie zu der Zeit, wo sie ausgesprochen wurden, auch schon manche Thatsachen gegen sich hatten. Mehrere derselben sind von Cahours in der Weise interpretirt, um die Mängel, welche sie in den Augen Gerhardt's hatten, zu beseitigen. Andere finden sich in der vorliegenden Arbeit behandelt.

Essigsäure.

Meine Untersuchungen über die Essigsäure waren der Ausgangspunct der Beobachtungen, die ich in dieser Abhandlung mittheilen will. Sie wurden in der Absicht unternommen, um zu sehen, ob diese Säure nicht einige gleiche Analogien mit denjenigen zeige, welche man bei den Dämpfen einiger wasserhaltiger Wasserstoffsäuren findet. Ich fand, dass bei der Essigsäure nichts Aehnliches statthabe. Das Ausführliche meiner Versuche findet sich in den *Comptes rend. T. XIX, p.* 768. Diese Versuche ergaben für die Dichtigkeit des Dampfes die Zahl 2,9. Dumas giebt in seinem Werke dafür die Zahl 2,7 bis 2,8 an. Indem ich die übrigen Umstände, unter welchen Dumas arbeitete, nicht kannte, konnte ich keinen anderen Grund für diese Abweichung finden, als Temperaturverschiedenheit. Das hierauf Bezügliche ist von Cahours an's Licht gebracht, indem er zeigte, dass bei 250 Graden das specifische Gewicht des Dampfes der Essigsäure, verglichen mit dem der Luft, = 2,08 sei, welches der Formel:

$$\frac{C_4\ H_4\ O_4}{4}$$

entspricht.

Ich will nun unter anderen Bedingungen angestellte Versuche mittheilen, welche beweisen, dass der Einfluss, welchen man der Entfernung der Molecüle in Bezug auf die Anomalien in den Dichtigkeiten der Dämpfe zuschreibt, namentlich dann verschwindet, wenn man denselben mit dem der Temperatur vergleicht.

Um die Dichtigkeiten der Dämpfe bei sehr niedrigen Tempe-

raturen zu bestimmen, wandte ich einen Apparat an, der dem von Despretz angewandten ähnlich war. Er bestand aber in einem Stücke, und die Flüssigkeit, welche in Dampfgestalt übergehen sollte, wurde, bevor sie in den Apparat kam, gewogen. Der Apparat bestand in einem grossen Ballon, an dessen Hals ein Glasrohr vor der Lampe angelöthet wurde, so dass er eine Länge von 0,8 M. erhielt.

Das Rohr, welches die Verlängerung des Halses des Ballons bildete, wurde in einen durchbohrten Kork eingeschoben und mittelst desselben in die Tubulatur der Glocke, die auf die Scheibe einer Luftpumpe passte, eingesetzt. Ausserdem war der Ballon vorher getrocknet. Im Innern der Glocke befand sich nun ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss, welches unter die Tubulatur der Glocke so gestellt war, dass, nachdem der ganze Apparat leer gepumpt war, das Rohr, in welches sich der Hals des Ballons fortsetzte, in das Quecksilber eingeschoben werden konnte. Auf diese Weise geschlossen, trieb die Luft, wenn sie wieder in die Glocke trat, das Quecksilber in dem Rohre in die Höhe, und dieses wurde nun, immer in das Quecksilbergefäss eintauchend, sammt diesem durch die Tubulatur hindurchgeschoben und in eine Quecksilberwanne gebracht. In dieser Wanne wurde hierauf neben dem Apparate ein von Luft befreites und mit Quecksilber gefülltes Barometerrohr aufgestellt und die Differenz der Höhe der Quecksilbersäulen gemessen, welche dann unmittelbar die beim Auspumpen in dem Apparate gebliebene Luft anzeigte. Nachher wurde der Inhalt des Ballons bis zum Niveau des Quecksilbers ausgemittelt.

Es wurde nun zuerst die zum Versuche bestimmte Substanz in den Ballon gebracht, die vorher gewogen war, und zwar in solcher Quantität, dass der Dampf derselben nicht hinreichen konnte, den ganzen Apparat mit Dampf zu sättigen. Gewöhnlich wurde sie in ein offenes Glaskügelchen mit ausgezogenem Halse gebracht und dessen Spitze nach oben gestellt, das Kügelchen selbst aber in ein an einem Ende geschlossenes und mit Quecksilber gefülltes Rohr, welches über der Wanne umgestülpt wurde.

Auf diese Weise mussten die Theilchen der Flüssigkeit, welche während des Aufsteigens der Luft, die in der Flüssigkeit gelöst blieb und durch den verminderten Druck sich entwickelte, mit fortgerissen wurden, in dem Rohre bleiben und konnten nicht

anders heraustreten, als durch eine Höhe der Temperatur, welche durch Kochen zu erreichen war. Um indessen sich zu versichern, dass die Verdampfung vollständig war, erwärmte ich den Ballon durch eine gut glühende Pfanne. Wurde endlich die Quecksilberhöhe durch kleine Glastheilchen, welche darauf schwammen, beeinträchtigt, so liess ich das Quecksilber emporsteigen, so dass diese in der Weite des Ballons blieben.

Nachdem der Ballon von Neuem neben das Barometer gestellt war und die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hatte, blieb es mir noch übrig, die Grade des Thermometers aufzuzeichnen, die Höhen der Quecksilbersäulen zu messen und den durch die Luft erfüllten Raum auszumitteln. Dieses Volumen erlitt gewöhnlich durch den Wechsel des Barometerstandes keine so grossen Veränderungen, dass es nöthig gewesen wäre, darauf Rücksicht zu nehmen. In allen Fällen konnte ich dasselbe leicht in Rechnung ziehen.

Hierin liegen alle nöthigen Elemente, um die gesuchte Dichte zu finden. Bezeichnet man mit:

- v die Anzahl Litres Luft, welche durch die Luftpumpe in dem Ballon zurückblieben,
- t die Temperatur derselben,
- f die Elasticität derselben, welche sich aus dem Höhenunterschiede der Quecksilbersäulen nach der Correction der Ausdehnung des Quecksilbers und des Metalles des Kathetometers ergiebt,
- P das Gewicht des Körpers, den man in Dampf verwandelt, in Milligrammen,
- v′ das Volumen des Gemenges von Luft und Dampf,
- t′ seine Temperatur,
- f′ seine Elasticität und endlich mit a′ den Ausdehnungscoëfficienten der scheinbaren Ausdehnung der Luft im Gefässe unter einem geringen Druck, wofür ich die Zahl 0,00363 genommen habe,

Dieselbe Luftmenge, welche ursprünglich die Elasticität f hatte und von der Temperatur t in die Temperatur t′ und vom Volumen v in das Volumen v′ übergeht, gewinnt dann die Elasticität:

$$f.\frac{1+at'}{1+at}.\frac{v}{v'}.$$

Die Elasticität, welche in unserem Falle dem Dampfe allein angehört, würde ferner sein:

$$f' - \frac{f(1+a t') v}{(1+a t) v'},$$

indem man hierbei die übliche Annahme, dass die Elasticität eines Gasgemenges der Summe der Elasticitäten, welche jedes einzelne Gas für sich hat, gleich ist, gelten lässt. Selbst für den Fall, dass dieses Gesetz nicht streng richtig wäre, würde der Fehler, der hierdurch eintreten muss, wie ich glaube, so gering sein, dass man ihn vernachlässigen kann.

Nimmt man das Milligramm als Gewichtseinheit und das Millimeter als Längeneinheit, so muss die Luft, die das Volumen v' bei der Temperatur t' unter dem Drucke

$$f' - \frac{f(1+a t) v}{(1+a t) v'}$$

hat, wiegen

$$v' . 1299 . \frac{f' - \frac{f(1+a t') v}{(1+a t) v'}}{760} . \frac{1}{1+a t'},$$

oder

$$1{,}710\left(\frac{v' f'}{1+a t'} - \frac{v f}{1+a t}\right).$$

Und es müsste das spec. Gewicht des Dampfes als Ausdruck haben:

$$\frac{P}{1{,}71\left(\frac{v' f'}{1+a t'} - \frac{v f}{1+a t}\right)},$$

welcher für den Fall $v = v'$ sich auf:

$$\frac{P}{1{,}71\left(\frac{f'}{1+a t'} - \frac{f}{1+a t}\right) v}$$

reducirt.

In diesem letzteren Ausdruck ist der Werth $\frac{f}{1+a t}$ constant, ungeachtet der Aenderungen im Druck und der Temperatur, denn er bezieht sich auf die Luft allein und wird durch die Elasticität, welche sie bei 0° und unverändertem Volumen hat, ausgedrückt Ihre Bestimmung wurde durch das Mittel aus mehreren Versuchen gewonnen.

Der Werth $\frac{f'}{1+a t'}$, bezeichnet das Gemenge von Luft und

Dampf und muss durch die Variationen der Temperatur merklich afficirt werden, wenn dieser Werth nicht vom Mariotte'schen Gesetz und dem von Gay-Lussac abhängig ist.

Um indessen in dieser Abhandlung nicht eine zu grosse Menge von Zahlen zu häufen, will ich die Zahlen der ersten Versuchsreihe vollständig und später nur die Endresultate mittheilen.

In den einzelnen Versuchen, die ich jetzt mittheilen will, war der Raum, den das Quecksilber über sich liess, niemals grösser als 5,571 Litr. und niemals kleiner als 5,524. Ich habe ihn als constant = 5,52 angenommen.

Folgendes sind die Zahlen, welche die Elasticitäten ausdrücken:

Temperatur.	Unmittelbare Differenzen d. Quecksilber-Niveau's.		Werth t.	$\frac{f}{1+at}$.
20,5°	826,88	815,40	11,44	10,65
20,5	834,10	822,58	11,46	10,67
11,0	837,83	826,79	11,02	10,60
11,0	837,70	826,56	11,12	10,69
11,0	833,28	822,12	11,14	10,71
31,0	832,96	821,13	11,77	10,57
26,5	837,90	826,18	11,72	10,65
32,5	838,68	826,78	11,84	10,60
30,5	838,81	826,90	11,85	10,67
19,5	834,62	823,21	11,37	10,61
			Mittel	10,64.

Die Zahlen der letzten Columnen müssten ganz identisch sein, sind es aber nicht völlig. Die Differenzen unter denselben zeigen aber keine Abhängigkeit von den Thermometergraden. Die grösste Differenz steigt bis 0,14 Mm. Sie sind kleine Beobachtungsfehler; keinesweges von der Methode herrührend, würden sie sich unter geschickteren Händen und mit Hülfe eines besseren Kathetometers verringern. Auch würde es zweckmässig sein, beide Quecksilberhöhen mit zwei Instrumenten durch zwei Beobachter zu gleicher Zeit zu messen, denn ich habe oft sehr plötzliche Wechsel des Quecksilberstandes beobachtet.

Die erreichte Approximationsgrenze ist aber hinreichend, um die Consequenzen, die ich aus meinen Untersuchungen ziehen will, festzustellen.

Ich gehe somit zu den Messungen über, welche nach Einführung und Verdampfung von 84 Milligr. Essigsäure angestellt wurden.

Temperatur.	Werth von f'.	$\frac{f'}{1+a\,t'}$.
20,0°	14,05	13,09
22,0	14,23	13,17
21,0	14,17	13,12
12,0	13,46	12,89
12,0	13,57	13,00
12,0	13,58	13,01
12,0	13,57	13,00
18,5	13,95	13,07.

Ungeachtet der geringen Differenzen der angewandten Substanz zeigen sich die Variationen der Werthe von $\frac{f'}{1+a\,t'}$ schon deutlich abhängig von der Temperatur, wiewohl sich diese um nicht mehr als 10° von einander unterscheiden. Nimmt man das Mittel aus diesen Zahlen, so findet man die folgenden Resultate:

Temperatur.	$\frac{f'}{1+a\,t'}$	$\frac{f'}{1+a\,t'}-\frac{f}{1+a\,t}$	Dichte.	Elasticität des Dampfes.
12°	12,98	2,34	3,80	2,44
19	13,07	2,43	3,66	2,60
22	13,14	2,50	3,56	2,70.

Die Werthe $\frac{f'}{1+a\,t'}-\frac{f}{1+a\,t}$ stellen die Elasticität, welche der Dampf allein bei 0°, wenn er den für Luft gültigen Gesetzen folgt, haben müsste. Um daher die Elasticität der Dämpfe für jedes Moment der Beobachtung zu haben, muss man mit $1+a\,t'$ multipliciren.

Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass bei den Zahlen die zweite Decimalstelle kein Zutrauen mehr verdient. Es konnte beim Messen leicht ein Fehler von mehreren Hunderteln eines Millimeters sich eingeschlichen haben. Ein Fehler aber in der Quecksilberhöhe von 0,05 Mm. in der Differenz $\frac{f'}{1+a\,t'}-\frac{f}{1+a\,t}$ genügt, um in diesem Verhältnisse den Werth der Dichtigkeit um $\frac{1}{50}$ zu ändern. Andrerseits macht ein Fehler in der Wägung von 1 Milligr. in demselben Verhältnisse eine Aenderung von $\frac{1}{84}$. Da nun die Grösse dieses Fehlers in dem Maasse abnimmt, als die Elasticität zunimmt, so ist der Einfluss bei den nachstehenden Versuchen weniger zu fürchten. Die beiden Reihen, die unter Nr. III und IV aufgeführt sind, sind mittelst eines und desselben Ballons erhalten, indem zu 0,084 Grm., die er schon enthielt, zuerst 0,101, dann 0,106 Essigsäure gebracht wurden.

	Temperatur.	Elasticität.	Dichtigkeit.
II.	11,5°	3,76	3,88
	19,0	4,00	3,75
	21,0	4,06	3,72
III.	12,0	5,23	3,92
	20,0	5,56	3,77
	24,0	5,75	3,70
	30,0	6,03	3,60
IV.	20,0	8,55	3,88
	22,0	8,64	3,85
V.	20,5	10,03	3,95
	28,0	10,03	3,75
	35,0	11,19	3,64
	36,5	11,32	3,62.

Die Ungleichheit in der Ausdehnung durch die Wärme, welche zwischen dem Gase der Essigsäure und der Luft statthat und die sich schon in den von Dumas erhaltenen Resultaten enthüllte, ist von Cahours für das Intervall der Temperaturen 125 und 250° dargethan; sie zeigt sich aber noch mehr bei niedrigeren Temperaturen, denn für eine und dieselbe Variation in der Temperatur und selbst bei Temperaturen, die noch weit von derjenigen liegen, wobei die Essigsäuredämpfe flüssig werden, zeigt die Essigsäure eine Ausdehnung und Zusammenziehung von zwei bis zwei und ein halb Mal so viel als Luft.

Man sieht ausserdem, dass der Dampf der kalten Essigsäure weit davon entfernt ist, dem Mariotte'schen Gesetze zu gehorchen; denn seine Dichtigkeit im Verhältniss zu Luft unter denselben Umständen steigt sehr merklich in dem Maasse, als der Druck bei unveränderter Temperatur stärker wird. Wir wollen als Beispiele die folgenden Werthe mit einander vergleichen.

	Bei der Temperat. von 20°.				Bei der Temp. v. 30°.	
Elasticität	4,0 Mm.	5,6 Mm.	8,5 Mm.	10,0 Mm.	6,0 Mm.	10,7 Mm.
Dichtigkeit	3,74	3,77	3,88	3,96	3,60	3,73.

Ungeachtet einer enormen Verdünnung, welche die Kleinheit des Druckes bedingte, zeigte der Dampf der kalten Essigsäure stets eine anomale Dichtigkeit, die weit von der entfernt liegt, welche sie bei hohen Temperaturen hat. So ist ihr spec. Gewicht bei 15 bis 20° ungefähr 3,7 unter einem Druck von 2,5 Millim., während sich dieses bei 250° unter dem Druck von einer Atmosphäre = 2,1 findet. Im zweiten Falle aber ist die Verdünnung das 100fache von der im ersteren. Es fehlt daher noch sehr viel daran, wenn diese Anomalien von einer Entfernung der Molecüle abhängen sollen.

Dieser Schluss lässt sich mit Hülfe einer Hypothese erklären. Wenn man nämlich annimmt, dass die Essigsäure ihren Molecülärzustand verschieden gruppirt, so könnte man annehmen, dass die Essigsäure einmal Elementaratome besitzt von der gewöhnlichen Annahme, und ein andres Mal Atome vom doppelten Volumen. Diese Hypothese würde mit derjenigen, welche die Essigsäure, auf ihre zweifach-sauren Salze gestützt, als zweibasisch betrachtet, zusammenfallen.

Unter dieser Hypothese würde das erstere Arrangement der Molecüle nur bei einer höheren Temperatur statthaben. Bei 150° unter dem gewöhnlichen Druck würden beide Arten Molecüle zu gleicher Zeit und ziemlich zu gleichen Theilen existiren. Unterhalb dieser Temperatur würden die dichteren Gruppen vorherrschen, und bei einer sehr grossen Kälte existiren diese vielleicht allein; die Wärme oder eine Verminderung des Druckes bringt nur allmählig die Spaltung dieser letzteren Gruppen zu Wege, so wie man sehr häufig einen und denselben Einfluss Zersetzungen veranlassen sieht, welche anfangs nur partiell und deren Fortschreiten nur durch Zuwachs der Intensität der agirenden Ursachen sich fortpflanzt.

Ameisensäure.

Als ich zum ersten Male über die Dichte der Ameisensäure arbeitete (*Ann. de Chim. et de Phys.* 2. *Sér. T. LXVIII, p.* 420), wandte ich eine unter der Luftpumpe concentrirte Säure an. Dieses Mittel der Concentration war durch ausgezeichnete Autoren empfohlen, allein es war bei Bearbeitung von grossen Quantitäten dieser Säure nicht möglich, sie auch nur bis zum Bihydrat zu concentriren. Bei Einwirkung von gasförmiger Schwefelsäure auf ameisensaures Blei erhielt ich eine Säure, die fast concentrirt war und 2,13 für das spec. Gewicht des Dampfes bei 115—118° unter dem Drucke von 0,657 Millim. zeigte.

Cahours's Untersuchungen über die Essigsäure führten diesen Gelehrten dahin, aus der Analogie anzunehmen, dass bei einem höheren Temperaturgrade der Dampf der Ameisensäure $\frac{1}{4}$ des Aequivalentes entspreche. Der Versuch zeigte die Richtigkeit dieser Annahme.

Die nachstehende Tabelle enthält meine späteren Resultate,

welche unter verschiedenen Bedingungen erhalten wurden. Ungeachtet der Sorgfalt, mit welcher die Säure bereitet war, zeigte ein acidimetrischer Versuch, dass noch ein wenig Wasser darin enthalten war.

Temperatur.	Druck.	Dichtigkeit.
15,5°	2,61	2,86
20,0	2,71	2,80
31,5	3,04	2,60
11,0	7,26	3,03
15,0	7,60	2,93
20,0	7,99	2,85
30,5	8,83	2,69
10,5	14,69	3,23
12,5	15,20	3,14
16,0	15,97	3,13
20,0	16,67	2,94
24,5	17,39	2,86
30,0	18,28	2,76
18,5	23,53	3,23
22,0	25,17	3,05
29,0	27,40	2,83
34,5	28,94	2,77
99,5	690	2,52
99,5	684	2,49
99,5	676	2,46
99,5	662	2,44
99,5	641	2,42
99,5	619	2,41
99,5	602	2,40
99,5	557	2,34
101,0	693	2,44
101,0	650	2,41
105,0	691	2,35
105,0	650	2,33
105,0	630	2,32
108,0	687	2,31
111,5	690	2,25
111,5	690	2,22
115,5	649	2,20
115,5	640	2,16
117,5	688	2,13
118,0	650	2,13
124,5	670	2,06
124,5	640	2,04
125,5	687	2,05
125,5	645	2,03
184,0	750	1,68
216,0	690	1,61.

Mit Hülfe der Methode, die ich bei Gelegenheit der Essigsäure beschrieben habe, beobachtete ich zwischen 10 und 35°.

Die Versuche, bei welchen der Dampf bis zwischen 99 und 126° erhitzt war, wurden mit Hülfe der Methode von Gay-Lussac und einer leichten Modification derselben ausgeführt.

Das graduirte Rohr ruhte nicht auf dem Boden des Kessels, es steckte in einem zweiten umgekehrten Rohre und konnte beliebig mehr oder weniger gehoben werden. Da das Quecksilber des graduirten Rohres nicht mit dem, in welches die Fassung eintauchte, communicirte, so musste bei der Bestimmung der Dichten der Dämpfe der Druck, welchen das Wasser oder die Salzlösung ausübte, mit in Rechnung gebracht werden. Ein in dieser Flüssigkeit schwimmendes Aräometer zeigte dessen Dichtigkeit an. Vor der Anwendung der Einrichtung, die ich so eben erwähnt habe, variirte der Dampf sehr merklich in Bezug auf sein Volumen, je nachdem das Sieden der umgebenden Flüssigkeit mehr oder weniger lebhaft war; auch zeigte sich die Temperatur derselben immer etwas höher als die in der Nähe des graduirten Rohres, indem sie stets zu sehr durch den Einfluss des Quecksilbers in Berührung mit dem Kessel gesteigert wurde. Diese Fehlerquelle kann für die gewöhnlichen Fälle, wo man mit Dämpfen von geringer Ausdehnbarkeit arbeitet, und namentlich wenn die Quecksilberniveau's sehr verschieden sind, vernachlässigt werden.

Was die Dichtigkeiten bei einer Temperatur von 184 und 216° anbetrifft, so habe ich sie nach dem Verfahren von Dumas bestimmt. Der Druck der Atmosphäre war 0,750 Mm. während dieser beiden Versuche, bei dem einen aber blieb keine Luft bei dem Dampfe, während bei dem anderen der Dampf nur 0,92 vom Inhalte des Gefässes hätte einnehmen müssen; in Folge dessen war seine Dichte bestimmt bei einem Drucke von 0,690 Mm.

Gesättigter Dampf der Ameisensäure hat ungefähr 19 Millim. Spannkraft bei 13°, 20,5 bei 15°, 33,5 bei 22° und 53,5 bei 32°.

Man kann daher auf die Ameisensäure dasselbe, was bei der Essigsäure bemerkt wurde, anwenden.

Den Einfluss des Druckes auf das spec. Gewicht des Dampfes der kalten Ameisensäure kann man aus folgenden Zahlen beurtheilen.

	Bei einer Temperat. von 15°.				Bei 20°.			
Druck	2,6	7,6	15,8		2,7	8,0	16,7	24,2
Dichte	2,87	2,93	3,06.		2,80	2,85	2,94	3,15.

	Bei 25°.				Bei 30°.			
Druck	2,9	8,4	17,5	26,2	3,1	8,8	18,3	27,8
Dichte	2,71	2,77	2,85	2,94.	2,61	2,70	2,76	2,81.

Bei sehr niedrigen Temperaturen kann das spec. Gewicht des Dampfes der Ameisensäure das Doppelte von demjenigen, welches derselbe bei 100° hat, überschreiten. Dann aber ist die Elasticität des Dampfes nicht sehr weit vom Maximum seiner Tension. Wendet man die Hypothese an, dass die Ameisensäure zwei verschiedene Arten molecülärer Gruppirungen habe, die den Dichtigkeiten 1,59 und 3,18 entsprechen, so kann man die Einwürfe, die sich auf die Existenz von grösseren Dichtigkeiten als diese Zahl stützen, beseitigen, indem man ihnen entgegenstellt, dass, sobald der Versuch diese grösseren Werthe specifischen Gewichts giebt, die Substanz einen speciellen Einfluss erleidet, dessen Bedeutung sich auch bei Wasserdampf geltend macht, so wie dieses kürzlich Regnault gezeigt hat.

Schwefelsäure.

Die Ausdehnungen der Schwefelsäure in Gasform sind nicht regelmässiger als die der Essigsäure und Ameisensäure, so wie dieses die nachstehenden Zahlen zeigen:

Temperat.	Unmittelbare Dichtigkeit.		Corrigirte Dichte.	Druck der Luft.	Für den Dampf berechnete Elasticität.
	Nach der Wägung.	Nach der Neutralis.			
332	2,62	2,56	2,50	0,752 Mm.	0,690 Mm.
345	2,28	2,26	2,24	0,745	0,708
365	2,18	2,15	2,12	0,745	0,745
416	1,77	1,73	1,69	0,746	0,735
498	1,80	1,74	1,68	0,748	0,725

Diese Versuche sind nach der Methode von Dumas und mit Hülfe eines Bades von leicht schmelzbarem Metall angestellt. Die Ballons und Röhren waren jedesmal angegriffen, und die Menge der Säure, welche die Wage in dem Ballon angab, zeigte sich grösser als ein acidimetrischer Versuch Schwefelsäure anzeigte. Da sich hierbei ein fixes schwefelsaures Salz bildet, so wird man, wenn man sich blos auf die Wägung oder auf den acidimetrischen Versuch stützt, stets zu grosse Quantitäten finden. Man wird sich nicht sehr weit von der Wahrheit entfernen, wenn man annimmt, dass in ersterem Falle der Fehler zweimal so gross ausfiel als im letzteren, und nach dieser Voraussetzung sind die Correctionen gemacht. Die Zahlen der letzten Columnen sind bei Berücksichtigung der im Ballon rückständigen Luft erhalten.

Der Theorie nach müsste die Schwefelsäure eine Dichte von 1,64 unter Voraussetzung einer Zusammensetzung von Wasser und Säure ohne Verdichtung haben. Diese Zahl fällt mit den über 400° genommenen Dichtigkeiten gut zusammen.

Das von Gerhardt angenommene Aequivalent der wasserhaltigen Schwefelsäure ist das Doppelte von demjenigen, welches derselbe nach seinen Principen annehmen müsste, wenn er sich auf die so eben angeführten Zahlen stützt. Es ist aber immerhin möglich, dass die wasserhaltige Schwefelsäure sich zersetzt und so sich mehr oder weniger oder ganz in wasserfreie Säure und Wasser theilt, je nach dem angewandten Grade der Wärme.

Ich habe bereits einige Dampfdichten kennen gelehrt, bei welchen man eine analoge Spaltung annehmen kann. In einem zweiten Theile meiner Abhandlung werde ich noch einige andere Beispiele beibringen und zeigen, dass auch der Schwefel in Dampfgestalt dieselben Anomalien zeigt als die zusammengesetzten Körper.

IV.

Chemische Versuche über Gallensteine und Gallenfarbstoff.

Von

Dr. J. A. Hein*).

Der Wunsch des Herrn Geheimrath Krukenberg, die zahlreichen Gallensteine in der pathologischen Sammlung seiner klinischen Anstalt wissenschaftlich benutzt zu sehen, war die Veranlassung zu einer Arbeit über Gallensteine, deren chemischen Theil mir die Güte des Herrn Professors Marchand in seinem Laboratorium und unter seiner Leitung auszuführen verstattete. So sind einige quantitative Analysen von Gallensteinen und einige Elementaranalysen des sogenannten Farbstoffes der Galle zu Stande gekommen, welche ich hier mittheilen will.

---

*) Diese Abhandlung des Herrn Dr. Hein befindet sich bereits seit einem Jahre in meinen Händen; ein zufälliger Umstand verhinderte den früheren Abdruck derselben, was ich Herrn Dr. Hein schuldig bin, hierdurch zu erklären. R. F. Marchand.

Zuerst wurde von 6 Proben, nachdem sie unter der Luftpumpe unter Wasser völlig ausgepumpt und mit Wasser erfüllt worden waren, wobei sich eine nicht unbeträchtliche Menge von Luft aus den Spalten und Löchern einzelner sowohl als auch aus scheinbar ganz derben und festen Stücken entwickelte, das specifische Gewicht genommen. Die lufttrocken gewordenen Stücke wurden fein gepulvert und aus einem Theile des Pulvers zunächst der Wassergehalt und dann der Aschengehalt bestimmt. Aus einem zweiten Theile wurde zuerst alles in Wasser Lösliche entfernt, theils durch Tage langes Digeriren mit kaltem Wasser, theils durch Auskochen zu wiederholten Malen. Der Rückstand wurde dann mit kochendem Alkohol ausgezogen, so lange als die vom Filter abfliessende Flüssigkeit noch Spuren von Cholesterin absetzte; worauf der Rest endlich noch so lange mit Ammoniak ausgekocht wurde, als das Ammoniak noch deutlich gefärbt vom Filter ablief, denn völlig farblos es zu erhalten, war, wie Versuche an ganz kleinen Mengen der einzelnen Stoffe lehrten, welche mehr als zwanzig Male mit frischem Ammoniak ausgekocht wurden, nicht möglich.

Das Ergebniss dieser Behandlung der sechs Proben war folgendes:

		1	2	3	4	5	6
Zahl der angewendeten Steine		5	1	2	15	11	21
Farbe	im Stücke	ockerbraun	schwarzbraun	graugelb	gelb	braun	braungrün
	im Pulver	ockergelb	caffeebraun	hellgrau	hellgelb	dunkelgelb	ockergelb
Grösse d. Steine		Haselnuss bis Kastanien	Wallnuss	Wallnuss	Erbsen bis Bohnen	Viciabohnen	Linsen bis Kastanien
Form		unregelmässig	kuglig	walzig	facettirt	facettirt	unregelmässig
Fügung	des Kerns	klüftig	undeutl. schichtig	strahlig-klüftig	klüftig	strahlig	schalig
	der Schale	schichtig		schichtig	schichtig	schichtig	
Bruch		matt	matt	matt	matt	glänzend	matt
Festigkeit		mürbe	spröde	weich	weich	mürbe	fest

		1	2	3	4	5	6
Gewicht	absolut	11,735	9,154	9,464	12,609	4,947	10,769
	specifisch	1,062	1,270	1,053	1,041	1,069	1,056
Trockenverlust*)		4,878	19,179	3,263	2,886	1,974	2,795
Asche		0,588	6,779	1,578	0,497	2,145	0,279
In Wasser lösliche Stoffe und Verlust		8,210	10,139	5,014	7,557	3,792	10,472
In Alkohol lösliche Stoffe	Cholesterin	82,815	8,250	82,274	78,058	84,948	76,902
	verseifbares Fett	1,499	2,700	1,113	4,272	2,295	7,513
Rückstand	von Ammoniak gelöst	0,457	1,116	0,695	0,517	0,127	0,834
	fest	1,553	52,837	6,063	6,213	4,719	1,205
		100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Das specifische Gewicht dieser Proben erhob sich also nur einmal, bei Nr. 2, um eine grössere Zahl über das des Wassers, wovon der Grund wahrscheinlich in dem bedeutenden Gehalte jenes Steines an unverbrennbaren Stoffen, welche nahe an 7 p.C. betrugen, begreiflich ist. Ebenderselbe Stein zeichnete sich vor den übrigen auch durch seinen grösseren Wassergehalt aus. Die auffallende Höhe des Wassergehaltes in diesem Steine, der übrigens schon viele Jahre trocken aufbewahrt worden war, scheint in dem grossen Antheile ihren Grund zu haben, welchen der Farbstoff an der Zusammensetzung hatte; mindestens zeigt dieser Stoff, rein dargestellt, im Verhältnisse zu dem wasserfremden Gallenfette, welches die Hauptmasse der übrigen Steine ausmachte, eine ziemlich starke Anziehungskraft für Wasser.

In der Asche fand sich zunächst regelmässig bei allen sechs Proben: Kochsalz, eben so kohlensaurer Kalk, dessen Masse in Nr. 2 bis auf 4,288 p. C. des Ganzen, oder 63,106 p. C. der Asche betrug, und endlich ebenfalls in allen sechs Proben, wenn auch nur in sehr geringen Spuren, Eisen. Ausserdem enthielten die Aschen von Nr. 2 und 3 kleine Mengen phosphorsaurer Salze und die von Nr. 2, 3 und 5 deutliche Mengen von Mangan. Kupfer, welches gesucht wurde, konnte in *keinem* einzigen Falle gefunden werden.

Aus dem Alkoholauszuge habe ich das Gallenfett und die übrigen Fette nicht, wie es sonst angegeben ist, durch Aether

*) In Procenten ausgedrückt.

geschieden, sondern, indem ich die Nichtverseifbarkeit des Gallenfettes benutzte, durch Kali. Das auf diese Weise rein und frei dargestellte Gallenfett benutzte ich, um sein specifisches Gewicht und seine Schmelzbarkeit zu untersuchen. Reichenbach (Schweigger-Seidel's Journal für Chemie u. Physik, LXII. Halle 1831, S. 278) hatte den Schmelzpunct auf 100° C. und das specifische Gewicht auf 92,56 angegeben. Ich fand den ersteren im Luftbade auf 169—170° C. und das zweite am geschmolzenen Fette auf 1,03.

Eine genauere Bestimmung der übrigen verseifbaren Fette habe ich nicht vornehmen können, weil die Mengen, welche ich davon erhielt, zu unbedeutend waren.

Der gesammte Rückstand, von allen verschiedenen Proben ein ziemlich gleich aussehendes braunes Pulver, wurde als modificirter Gallenfarbstoff angesehen. Berzelius hat angegeben, den Rückstand, welcher nach der Behandlung der Gallensteine mit Wasser, Alkohol und Aether übrig bleibt, mit kaustischem Kali zu behandeln, um ihn noch von dem anhaftenden Gallenschleime zu befreien. Da aber das Kali nach Berzelius (Wagner's Handwörterbuch der Physiologie, I, 522) den Gallenfarbstoff stark lösen soll, so zog ich es vor, das schwächer wirkende Ammoniak anzuwenden, welches ich in seiner Wirkung durch Kochen unterstützte. Dabei erhielt ich eine Lösung des braunen Stoffes, welche, mit Salzsäure versetzt, einen flockigen, sehr schön grünen Niederschlag gab, wie ihn Berzelius am angeführten Orte als Biliverdin angiebt; der nicht gelöste braune Rückstand aber entsprach den Cholepyrrhin.

Ich bereitete mir nun möglichst viel von beiden Stoffen und fand folgende Eigenschaften an ihnen.

Der braune Stoff, so wie er nach dem Auskochen mit Ammoniak zurückblieb und völlig ausgewaschen war, entwickelte, trocken erhitzt, Ammoniak, schmolz erst bei 145 bis 150° C. im Luftbade und verbrannte, stark russend, aber ohne aufzuquellen. Wasser löst ihn fast gar nicht, Ammoniak sehr wenig und, je länger und häufiger er damit behandelt wird, um so weniger. Kali löst ihn sowohl kalt als kochend; die Lösung ist anfangs braun, nimmt bald eine schöne grüne Farbe an und giebt, mit Salzsäure gesättigt, einen reichlichen, feinflockigen, langsam sinkenden Niederschlag von dunkelgrüner Farbe, nach dessen Ab-

scheidung die Flüssigkeit rothgrün schillernd und noch so tief gefärbt zurückbleibt, dass sie nur an den Rändern durchscheinend ist.

Der grüne Niederschlag ist in Ammoniak wieder löslich und wird aus dieser zweiten Lösung durch Salzsäure mehr braun als grün wiederhergestellt. In Salzsäure gekocht, löst sich der braune Stoff hellgelb auf, die Lösung, mit Ammoniak gesättigt, färbt sich violett und Salzsäure schlägt dann daraus einen dem vorigen sehr ähnlichen grünen Niederschlag ab. In Salpetersäure giebt der braune Stoff den bekannten Gallenfarbstoffwechsel und löst sich, darin gekocht, weingelb auf. Verbrannt gab er 9,326 p. C. Asche und bestand aschenfrei aus:

C	=	69,68
H	=	7,60
N	=	8,84
O	=	13,88*)
		100,00.

Diese Zusammensetzung weicht sehr auffallend von derjenigen ab, welche Scherer (Chemische und mikroskopische Untersuch. zur Pathologie. Heidelberg 1843, S. 106) für den braunen Farbstoff aus Gallensteinen angiebt. Da Scherer aber in jenem Stoffe 41,79 p. C. Asche gehabt hatte, während ich nur 9,32 p.C. hatte, so liess sich der Unterschied wenigstens zum Theil darauf schieben, und ich suchte mir daher meinen Stoff, wie Scherer es später schon mit dem seinigen gethan hatte, durch Behandlung mit Salzsäure von den leichter darin löslichen Salzen zu befreien. Der längere Zeit hindurch mit Salzsäure ausgezogene und dann wieder sehr sorgfältig abgewaschene Stoff verhielt sich gegen verschiedene Proben ganz wie der, welcher nicht der Einwirkung der Säure ausgesetzt gewesen war.

In kaustischem Kali löste er sich sowohl kalt als gekocht mit dunkelbrauner, an der Luft allmählig in ein schönes Saftgrün sich verwandelnder Farbe auf. Aus dieser Lösung schied Salzsäure, indem sich die saftgrüne Farbe der Flüssigkeit in eine blaugrüne verwandelte, einen dunkelgrünen flockigen Niederschlag

*) 0,649 Grm. hinterliessen im Schiffchen 0,060 Grm und gaben:
0,403 Äq und
1,504 C̈.
0,292 Grm. gaben 20 Cb. C. feuchten Stickstoff bei 14° und 744 Mm.

ab, welcher durch Ammoniak wieder mit saftgrüner Farbe gelöst und dann durch Salzsäure nicht mehr flockig, sondern sehr fein vertheilt und ohne bestimmte Farbe hergestellt wurde. Kohlensaures Kali brachte dieselben Erscheinungen hervor. In Salzsäure gekocht, löste der braune Stoff sich dunkel und schmuzig grünschwarz. In kalter Salpetersäure gab er den Farbenwechsel überaus deutlich und klar an und löste sich, damit gekocht, ganz weingelb. In kochendem Alkohol löste er sich nun ziemlich leicht, während er vorher ganz unlöslich darin war, und aus der Lösung wurde durch Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyde in kleinster Menge ein lockerer brauner Niederschlag erzeugt. Mit reinem Salpeter und kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen und in Salzsäure gelöst, gab er mit Chlorbaryum einen geringen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, dessen Schwefelgehalt nur 1,29 p. C. der Zusammensetzung des braunen Stoffes betrug und daher, wenigstens mit Wahrscheinlichkeit, als zufälliges Erzeugniss aus den Aschensalzen, nicht als wesentlicher Bestandtheil des Stoffes selber zu betrachten war. Dieser braune Stoff also gab bei der Verbrennung nur 4,301 p. C. Asche und bestand aschenfrei aus:

C =	67,96*)	oder	68,13**)
H =	6,21		6,44
N =	9,94		9,94
O =	15,89		15,49
	bei der Verbrennung im Platinschiffchen.		bei der Verbrennung zwischen Kupferoxyd.

Diese Formeln stimmen freilich mit der zweiten, von Scherer angegebenen (Liebig u. Wöhler's Annalen d. Chemie und Pharmacie, Bd. LIII, Hft. 3, März 1845, S. 377 sqq.) eben so wenig wie die frühere mit seiner ersten. Scherer hatte an der ersten Stelle, bei 41,79 p. C. Asche:

C =	73,237	oder	73,212
H =	6,306		6,313
N =	14,434		14,434
O =	6,023		6,041

*) 0,465 Grm. hinterliessen 0,020 Grm. Asche; also 0,445 Grm. der Verbindung gaben:

0,249 Grm. Aq,
1,109 Grm. C̈.

0,736 gaben bei 18° und 756 Mm. 61 Cb. C. N.

**) 0,554 Grm., in denen 0,024 Grm. Asche waren, lieferten 0,308 Grm. Aq und 1,379 Grm. C̈.

und an der zweiten, ohne Zahl für die Asche:

C = 62,491
H = 6,148
N = 8,169
O = 23,122

angegeben. Der Ueberschuss in seiner ersten scheint auf Rechnung der enormen Aschenmenge geschoben werden zu müssen, aus welcher ohne Zweifel Kohlensäure entwickelt wurde, welche nicht durch Verbrennen des Kohlenstoffes der organischen Substanz entstand.

Wenn es scheinen könnte, dass bei Scherer's Stoffen eine nicht ganz vollkommene Verbrennung stattgefunden hätte, namentlich da diese Verbindung, nur mit Kupferoxyd gemengt, sehr schwer vollständig verbrennt, und ich stets im Sauerstoffstrom verbrannte, so überzeugte ich mich doch, dass die Verschiedenheit in den Zahlen wahrscheinlich in der Verschiedenheit der Stoffe zu suchen ist. Aus einem andern menschlichen Gallensteine stellte ich auf die oben angegebene Weise den braünen Farbstoff her, der mit Salzsäure so lange ausgezogen wurde, als sich nur noch Etwas löste. Auch dieser hatte jetzt die Eigenschaft erlangt, sich in Alkohol zu lösen.

Die Verbrennung der Substanz wurde im Platinschiffchen vorgenommen und bei der Wägung Sorge getragen, dass der bei 140° C. getrocknete Stoff kein Wasser anziehen konnte, indem das Trocknen, so wie es Herr Prof. Marchand in diesen Fällen bei hygroskopischen Substanzen ausführt, in einem Röhrchen geschieht, in welchem sich das Schiffchen befindet. Dieses kann im Trockenapparat mit der Luftpumpe verbunden und nach dem Austrocknen und Erkalten mit einem eingeschmirgelten Glasstöpsel verschlossen und gewogen werden. Man lässt sodann das Schiffchen in das Verbrennungsrohr gleiten, so dass es gar nicht mit der äusseren Luft in Berührung kommt.

Die Asche im Schiffchen bestand aus phosphorsaurem Kalk.

0,358 gaben 0,007 Grm. = 1,9 p. C.
0,327 - 0,006 - = 1,8 -

0,321 aschenfreie Substanz gaben:

0,182 Grm. Wasser und
0,684 - Kohlensäure,

also 58,26 p. C. C und 6,30 p. C. H.

In der zweiten Verbrennung wurden erhalten: 58,5 p. C. C und 6,29 p. C. H.

Es scheint mir hieraus sehr deutlich hervorzugehen, dass der braune Gallensteinfarbstoff keine reine Verbindung ist, da sie so verschiedenartige Zusammensetzung zeigt, wenn sie gleich auf dieselbe Weise bereitet wurde.

Marchand führt an (Physiol. Chemie, 25), dass er in einem solchen Farbstoff nur 56 p. C. Kohlenstoff fand. Diess mit Scherer's Analysen zusammengehalten, lässt keine andere Meinung als die so eben ausgesprochene zu.

Der grüne Stoff wurde mir nur in viel geringerer Menge zu Theil als der braune, mit dem er übrigens gar sehr in seinen wesentlichen Eigenschaften übereinkommt. Auch er entwickelt, trocken erhitzt, Ammoniakdämpfe, schmilzt bei 140 bis 145° C. im Luftbade und verbrennt endlich, ebenfalls ohne aufzuquellen. Wasser löst ihn fast gar nicht, er färbt aber noch sehr viel tiefer als der braune Stoff, so dass eine äusserst kleine Menge von ihm ausreicht, um grosse Massen Flüssigkeit zu färben, so dass er dem Chlorophyll in dieser Beziehung zu vergleichen wäre. Ammoniak löst ihn fast eben so gut wie Kali, jenes gleich grün, dieses braungrün. Aus der Kalilösung fällt Salzsäure, indem sich die Flüssigkeit violettbraun verfärbt, einen braunen feinen Niederschlag, welcher in Ammoniak löslich und daraus zum zweiten Male durch Salzsäure herstellbar ist. Kohlensaures Kali löst ihn ebenfalls, sowohl kalt als gekocht, braungrün, diese Lösung aber giebt mit Salzsäure keinen braunen, sondern einen rein grünen Niederschlag. In Salzsäure gekocht, löst der grüne Stoff sich mit eben der schmuzig braungrünen Farbe wie der braune. In kalter Salpetersäure löst er sich schön rothgelb, in kochender weingelb. Von kochendem Alkohol wird er braungrün gelöst, eben so von kaltem, und aus der Lösung fällt basisch-essigsaures Bleioxyd einen starken, flockigen, braungrünen Niederschlag. Der grüne Stoff enthielt 7,883 p. C. Asche.

0,317 Grm. hinterliessen 0,025 Grm. und gaben:

0,175 Grm. Aq und
0,703 Grm. C̈.

Der Stickstoff konnte aus Mangel an Substanz nicht bestimmt werden.

$$C = 65,65$$
$$H = 6,62.$$

Scherer hat am letztgenannten Orte auch einige Analysen von grünem Gallenfarbstoff mitgetheilt; sie ergaben:

C	= 67,409	67,761	68,192	und	61,837	62,086
H	= 7,692	7,598	7,473		6,464	6,567
N	= 6,704	6,704	7,074		9,080	7,101
O	= 18,195	17,987	17,261		22,619	24,246.

Die ersten drei gelten für den unveränderten, die letzten, eine für den durch Salzsäure, die andere für den durch Kali behandelten Stoff. Leider fehlte es mir an Masse, um den letzten beiden entsprechende, vergleichbare Analysen vorzunehmen.

Das sind also die beiden Stoffe, welche bald einzeln, bald neben einander als Gallenfarbstoffe angegeben worden sind. Der braune ist in neuester Zeit von Berzelius, der grüne jetzt eben von Scherer als der eigentliche und ursprüngliche Gallenfarbstoff aufgestellt und beschrieben worden. Dennoch ist keiner von beiden bis jetzt in der Weise dargestellt und erkannt worden, dass man ihn als einfaches und ursprüngliches Erzeugniss des lebenden Körpers betrachten dürfte. Es ist auffallend, dass, wie Scherer selbst auch beobachtet hat, sowohl in organischen Flüssigkeiten, welche, gesund oder krank, Gallenfarbstoff enthalten, als auch in unorganischen, welche künstlich damit gefärbt wurden, je nach der verschiedenen Reaction, welche diese Flüssigkeiten besitzen, auch eine bestimmte dieser beiden verschiedenen Farben in ihnen besteht, oder beim Wechsel der Reaction entsteht. Wo der Farbstoff vom Menschen herrührt, scheint zwar in der Regel das Braun zuerst hervorzutreten, und man könnte dadurch geneigt werden, den Braunstoff, wie Berzelius thut, als den Grundstoff und den Grünstoff nur als Erzeugniss desselben anzusehen. Dagegen aber spricht, dass man das Gallengrün nicht immer und nicht immer in dasselbe Gallenbraun zurück verändern kann, aus welchem man es bereitet hat, was doch der Fall sein müsste, wenn das Braun, wie wir es kennen, wirklich ein Grundstoff und nicht selbst schon ein Erzeugniss eines solchen, noch unbekannten wäre. Ueberdiess ist dieses frühere Auftreten des Gallenbrauns bei einzelnen Thieren und grade auch beim Menschen schon deshalb kein Beweis, dass in der Natur überhaupt die Bildung des Gallenbrauns stets der des Gallengrüns vorhergehe, denn wir kennen

ja eben so wohl Thiere, deren Galle stets und im gesunden Zustande grün ist. Ich wüsste aber in der That keinen Grund, aus dem man voraussetzen sollte, dass der grüne Farbstoff dieser Thiergallen erst aus braunem gebildet worden sei, statt anzunehmen, dass man es hier mit einer ursprünglichen und der braunen bei andern Thieren völlig gleichwerthigen Veränderung des beiden gemeinsamen Grundstoffes zu thun habe.

Ausser den bis jetzt mitgetheilten sechs Analysen habe ich noch zwei andere Proben untersucht, von denen mir aber nicht Masse genug zu Gebote stand, um die Untersuchung in derselben Ausführlichkeit vorzunehmen.

Die eine Probe bestand aus kleinen, kohlschwarzen, glänzenden Körnern, welche wie halb verschmolzene Pulver- oder Schrotkörner zu Gruppen und Klümpchen zusammengelöthet waren; sie waren leicht zu einem schwarz glänzenden Pulver zu zerreiben; die ganze vorhandene Masse davon wog kaum $\frac{2}{10}$ Grammen. Alkohol zog aus dem Pulver keine Spur von Cholesterin und nur sehr wenige, nicht weiter messbare Spuren verseifbaren Fettes aus; Ammoniak löste im Kochen einen kleinen Theil auf und gab damit bei Zusatz von Salzsäure einen braunen, durchaus nicht in's Grüne spielenden Niederschlag. Beim Verbrennen blieb eine reichliche dunkle Asche zurück.

Die zweite Probe war von 6 kleinen Steinchen genommen, deren 3 auf der beigegebenen Abbildung in natürlicher Grösse dargestellt sind. Sie sind fest und hart, brechen schwer, sind von Aussen dunkelbraungrün, völlig glanzlos, mit weisslich-gelben, wie abgerieben erscheinenden Spitzen der Zinken; im Innern sind sie gelbgrün und ganz derb. Eins dieser Steinchen wog 0,140 Grm. Alkohol wies darin keine Spur von Fett nach und Ammoniak löste so wenig davon, dass es dem Gewichte nach nicht bestimmbar war. Die Asche aber betrug 88,333 p. C. des Ganzen. Sie bestand fast ganz aus kohlensaurem Kalke, einer geringen Menge schwefelsaurer und phosphorsaurer Salze, etwas Eisen und 1,666 p.C. des Ganzen Kieselsäure.

V.

An Herrn Dr. C. Schmidt, Privatdocenten in Dorpat.

Im XXXVIII. Bde., S. 433 dieses Journals haben Sie eine im heftigsten Tone geschriebene Erklärung gegen uns abdrucken lassen, in der Sie uns ohne weiteres des Raubes ihrer Entdeckung, betreffend das Vorkommen der Cellulose in den niederen Thieren, beschuldigen.

Zur Widerlegung Ihrer Behauptung diene einfach Folgendes.

Im Anfange dieses Jahres übersandten wir an Herrn Milne-Edwards eine kurze Notiz über das Vorkommen von Holzfaser bei den Tunicaten und über die mikroskopische Zusammensetzung der aus dieser Substanz gebildeten Theile, mit der Bitte, diesen Gegenstand der Academie vorzulegen. Schon in dieser Notiz war *Ihr Name erwähnt, die Zahlen, die Sie bei Ihren Analysen über Phallusia erhalten hatten*, angeführt und, wenn wir nicht irren, auch der Titel Ihrer Schrift. Ob Herr Milne-Edwards unsere Notiz der Academie ganz oder nur im Auszuge vorgelegt hat, wissen wir nicht, doch ist so viel sicher, dass der Bericht in den *Comptes rendus (Tom. XXII, p.* 38), *wie das fast immer der Fall ist*, nur ein *Auszug* unserer Notiz ist, indem derselbe z. B. von unseren mikroskopischen Untersuchungen gänzlich schweigt. Selbst in diesem Auszuge ist *Ihr Name erwähnt*, indem es daselbst heisst: „L'année dernière Mr. Schmidt a annoncé l'existence d'une substance identique avec la cellulose chez la Phallusia mamillaris et la Frustulia Salina;" ferner ist auch in dem Berichte der Commission der Academie, die die Angaben unserer Notiz zu prüfen hatte, der etwas später in den *Comptes rendus* erschien, wörtlich zu lesen: „Déjà l'an dernier, Mr. Schmidt avait signalé la présence d'une substance ternaire, voisine à la cellulose chez la Phallusia mamillaris et la Frustulia Salina; le travail de MM. Löwig et Kölliker fut entrepris dans la vue de décider, s'il existe réellement dans le règne animal de la cellulose."

Im Frühjahre dieses Jahres schickten wir denn eine ausführliche Abhandlung über die Zusammensetzung und die Structur der

Hüllen der Tunicaten an Herrn Edwards, welche, 45 Seiten stark, begleitet von drei Tafeln, im *Aprilhefte* der *Annales des sciences naturelles*, das im August ausgegeben wurde, zu lesen ist. Wir entheben aus dieser Abhandlung die Stellen, welche speciell zur Widerlegung Ihrer Beschuldigungen dienen.

Im Anfange der genannten Abhandlung heisst es wörtlich so:

„Mais ce caractère (dass Pflanzen und Thiere sich durch das Vorkommen von Holzfaser unterscheiden) même parait devoir disparaitre devant un examen rigoureux, puisque Schmidt (hier ist der vollständige Titel Ihrer Schrift citirt) a prétendu l'année dernière, avoir trouvé dans l'enveloppe du Phallusia mamillaris une substance ternaire et identique à la cellulose (hier ist angeführt, dass Frustulia Salina, die Sie ebenfalls für ein Thier mit Holzfaser halten, eine Pflanze ist). Certainement, il semble permis de douter d'un tel rapport; car il parait impossible d'admettre, que l'enveloppe du Phallusia, qui à elle seule forme plus des trois quarts du tout, soit composée de cellules avec une membrane sans azote, ce qui serait une exception d'une loi reconnue jusqu'ici universelle, d'autant plus frappante, que la substance en question contient même une grande quantité de vaisseaux sanguins. — Cependant les renseignements fournis par Schmidt ne sont pas de simples conjectures; ils se fondent sur des recherches chimiques, qui paraissent avoir été faites avec beaucoup de soin, et ils ne peuvent donc être jugés, que par le moyen des experiences. Quant à nous, nous l'avouons franchement, nous n'avons pu nous défendre de certains doutes; mais, nous gardant de tout jugement préventif, nous avons resolu d'examiner la question soulevée avec tout le soin, que réclame l'importance du sujet, *afin de rendre un service à la science, sinon par la découverte de faits nouveaux, du moins par la confirmation des experiences de Schmidt.*"

Pag. 196 heisst es ferner:

„Ces chiffres (die von uns gefundenen Zahlen) correspondent non seulement à ceux de Schmidt, qui dans 100 parties de l'enveloppe de Phallusia, privée auparavant de toute matière inorganique, a obtenu C 45,38; H 6,47; mais aussi aux valeurs trouvées pour la cellulose des plantes."

Nur etwas weiter unten auf derselben Seite:

„*Après être parvenus au point de pouvoir confirmer l'ob-*

servation de Schmidt, et l'étendre sur tout un ordre d'animaux, ce ne fut pas sans un vif intérêt, que nous procédâmes à l'examen d'autres animaux etc."

Auf p. 223 heisst es:

„*L'existence de la cellulose dans le Phallusia mamillaris, découverte par Schmidt*, que nous avons confirmée et étendue sur beaucoup de genres et d'espèces de Tuniciers, promets de devenir très importante pour plus d'une question."

Und endlich auf p. 227:

„Mais cette distinction (der Pflanzen und Thiere durch die Holzfaser) aussi est tombée *devant les analyses de Schmidt* et les nôtres, comme déjà mainte autre etc."

Wie wenig es überhaupt in unserer Absicht lag, Ihre Entdeckungen uns anzueignen, können Sie auch daraus entnehmen, dass der Eine von uns noch einen besondern Anhang zu seiner organischen Chemie drucken liess, welcher allein nur Ihrer Entdeckung gewidmet ist. Es heisst daselbst (Bd. 1, S. 688): „Von den Physiologen wurde bis jetzt angenommen, dass die Membran der Pflanzenzelle eine stickstofffreie Verbindung sei, während die der Thierzelle Stickstoff enthalte. Diese Ansicht kann wenigstens bei den niedrigsten Arten des Thierreichs nach den neuesten Untersuchungen von C. Schmidt nicht mehr angenommen werden. Derselbe untersuchte *Ascidia mammillaris*, indem er den ganzen fleischigen Sack mit Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien extrahirte, und fand die zurückgebliebenen Zellen unlöslich in Säuren und Alkalien. Die Analyse gab C 45,38; H 6,47; O 48,15 etc."

Nach dieser Sachlage ist es uns nicht möglich, auf die Beschimpfungen, mit denen Sie uns überschütten, viel zu erwiedern. Wir sind nicht gesonnen, uns bei Ihnen zu entschuldigen, dass wir uns die Freiheit genommen haben, Ihre nur an einer Art angestellte Entdeckung der Cellulose auf eine ganze Classe von Thieren auszudehnen, dass wir umfassendere mikroskopische Untersuchungen unternommen haben als Sie, dass wir Ihre Hypothese (s. Ihre Schrift, S. 69), dass der glashelle Mantel der Medusen aus Holzfaser bestehe, durch unsere Experimente als irrig erwiesen haben, dass wir manche Ihrer Aussprüche, wie z. B. den, dass die Amme einer Campanularia eine complete Algenmutterzelle sei, als höchst gewagt bezeichnet, dass wir endlich bei einer grossen

Menge niederer Thiere, die Sie gar nicht untersucht hatten, wie bei Schwämmen, Polypen, Strahlthieren, Quallen, Weisswürmern, Gasteropoden, Anneliden, bewiesen haben, dass kein Theil ihres Körpers aus Holzfaser besteht. — Ferner rathen wir Ihnen in Zukunft, die Originalabhandlungen zu studiren und *Ihre Urtheile nicht auf vorläufige Mittheilungen zu gründen*, zumal *wenn es, wie in diesem Falle von den Comptes rendus, bekannt ist*, dass dieselben *nur Auszüge aus den gemachten Anzeigen geben, und wenn selbst in diesen Auszügen Ihr Name erwähnt ist.* Endlich möchten wir es Ihnen gar sehr anempfehlen, mit der *Aeusserung* Ihrer Urtheile in Zukunft vorsichtiger zu sein und namentlich sich davor zu hüten, Männer, die sich stets der Ehrenhaftigkeit beflissen und doch auch wohl einige Verdienste um die Wissenschaft sich erworben haben, auf eine leichtsinnige Weise mit unerhörten und unwürdigen Schmähungen zu überhäufen, wie Sie es gethan haben.

Löwig u. Kölliker.

VI.

Zur Geschichte des Proteïns.

Mulder giebt in den *Scheik. Onderz.* 3. *Deel*, 4. *Stuck*, einen ausführlichen Bericht über sein Verfahren, das Proteïn darzustellen, und seine Ansicht über die verschiedenen Betrachtungsweisen desselben.

Den von Laskowski aufgezählten Thatsachen, welche diesen zu der Ueberzeugung führten, dass es auf dem von ihm befolgten Wege nicht möglich sei, schwefelfreies Proteïn darzustellen*), hält Mulder die folgenden Erklärungen und Thatsachen entgegen:

Die Ursache, weshalb Laskowski, wenn er das mit Essigsäure gefällte Proteïn auf Schwefel prüfte, stets einen Schwefelgehalt darin fand, liegt darin, dass er bei seiner Darstellungsweise die Reaction des gebildeten Schwefelkaliums und unterschweflig-

*) D. Journal XXXVIII, 495.

sauren Kali's ausser Acht gelassen. Die Zersetzung dieses letzteren Salzes durch eine Säure, z. B. Essigsäure, scheidet durch das Zerfallen der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure nothwendig Schwefel aus, der sich dem an und für sich schwefelfrei gefällten Proteïn wieder beimengt. Die Darstellung des Proteïns ist nach Mulder bedingt durch Temperatur, Stärke der Kalilauge und die Zeitdauer. Zuerst muss der Schwefel aus einer Proteïnverbindung, z. B. aus Eiweiss, abgeschieden werden; dieses geschieht bei Anwendung einer starken Kalilauge von etwa $\frac{1}{10}$ schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei schwacher Lauge muss man erhöhte Temperatur zu Hülfe nehmen. Nach der Trennung des Schwefels vom Proteïn muss die Lösung desselben in Kali der Luft ausgesetzt werden, um den Schwefel und die unterschweflige Säure zu oxydiren und dessen nachherige Beimengung unter das Proteïn zu verhüten. Um eine bestimmte Vorschrift zu geben, welche sicher zum Ziele führt, soll man eine mässig starke Kalilauge bei 60—80° digeriren und dann mehrere Tage lang in einem flachen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aussetzen, oder, wenn man es schnell darstellen will, den mit Essigsäure aus der Lösung des Eiweisses in Kalilauge erhaltenen Niederschlag mit einer Flüssigkeit ausziehen, die den freien, dem Proteïn beigemengten Schwefel auflöst. Nach Mulder's neueren Versuchen wende man eine Kalilauge von $\frac{1}{50}$ an, und wenn man dabei noch wirklich schwefelhaltiges Proteïn gewinnt, so wiederhole man dieselbe Operation noch einmal.

Das Kochen der Proteïnverbindungen muss, selbst wenn man schwache Lauge anwendet, vermieden werden. Bei höchstens 80° tritt die Entschwefelung, wenn man eine Lauge von $\frac{1}{10}$ und z. B. in der Menge anwendet, dass auf das Weisse von 4 Eiern 50 Grm. Kali und 510 Wasser kommen, vollkommen nach Verlauf einer Stunde ein. Man erhält dann aber nur wenig schwefelfreien Niederschlag, dagegen viel reinen, durch Chlor aus der Flüssigkeit fällbaren Stoff, der ebenfalls schwefelfrei ist.

Das Weisse von 8 Eiern mit 20, 30 oder 40 Grm. Kali und 1000 Grm. Wasser gekocht, giebt, wenn es 5 Stunden bei 95° erhalten ist, fast gar keinen Niederschlag mehr mit Essigsäure, dagegen viel von einem auflöslichen Körper. Diese Laugen sind also alle zu stark, oder es ist zu hohe Temperatur angewandt. Wurde das Weisse von 12 Eiern mit 40 Grm., mit 20 Grm., mit

10 Grm. oder 5 Grm. Aetzkali auf 1000 Grm. Wasser eine Stunde lang bei einer Temperatur von 95° erhalten, so gaben die drei ersten mit essigsaurem Bleioxyd gleich schwarze Fällungen, die letzte Probe nur eine schwach braune Färbung. $\frac{1}{400}$ Kali ist also zu schwach, aber $\frac{1}{200}$ stark genug, um in einer Stunde Zeit dieselbe Wirkung von $\frac{1}{50}$ hervorzubringen. Als die Lauge von $\frac{1}{400}$ noch zwei Stunden in jener Temperatur erhalten wurde, gab sie eine eben so starke Färbung als die drei übrigen.

Proben der drei ersten Auflösungen gaben mit Essigsäure starke Niederschläge. Die Auflösungen wurden nun alle der Luft ausgesetzt und oft umgerührt; es verschwand allmählig die Reaction mit der Lösung des essigsauren Bleies, womit dieselben geprüft wurden, und nachdem sie ganz verschwunden war, wurde die Flüssigkeit noch 4 Tage lang der Luft ausgesetzt und hierauf gefällt. Durch dieses Verfahren erhält man einen vollkommen schwefelfreien Niederschlag.

Schwefelhaltiges Proteïn erhält man dagegen in allen solchen Fällen, wo man entweder eine zu schwache Kalilauge, oder eine nicht genug erhöhte Temperatur anwendet. Die hierdurch erhaltenen Körper sind im Allgemeinen Gemenge von entschwefeltem Proteïn und noch unentschwefeltem, und man kann durch höchst schwache Laugen es dahin bringen, blosse Lösungen von Eiweiss zu erhalten, die beim Fällen mit Essigsäure fast unverändertes Eiweiss wieder fallen lassen.

Laskowski hatte durch Behandlung der Lösungen der Proteïnverbindungen in Kali mit Wismuthoxyd oder Silber und nachheriges Sättigen mit Essigsäure einen schwefelfreien Niederschlag erhalten. Dieser Niederschlag ist nach Mulder mit demjenigen, welchen er aus den Kalilösungen, wenn sie so lange der Luft ausgesetzt waren, dass die unterschweflige Säure sich oxydirt hatte, erhielt, identisch und ist Mulder's entschwefeltes Proteïn. Vergleicht man die Resultate der Analyse, so findet man einige Annäherung beim Kohlenstoff und Wasserstoff zwischen den Resultaten von Laskowski und denen Mulder's.

	Anal. nach Laskowski.	Mulder's Anal. des Proteïns.
C	54,6	55,09
H	6,0	6,86
N	23,9	16,04
O	15,5	22,01.

Bei dieser Darstellung des Proteïns bleibt in der Lösung ein schwefelfreier Körper, der nach der von van Laer angestellten Analyse der Chlorverbindung desselben entweder Proteïn oder Oxyproteïn ist. Nach dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte zu urtheilen, ist dieser Körper:

$$C_{40}\,H_{60}\,N_{10}\,O_{12} + Cl_2\,O_3.$$

VII.

Ueber Pegmin und Pyropin.

Von

R. Thomson.

(Ph. Mag. and Journ. of Sc. 3. *Ser. Nr.* 188, *p.* 371.*)*

Thomson giebt einer Substanz, die er im Blutkuchen von entzündetem Blute fand und als eigenthümlich betrachtet, den Namen *Pegmin.* Sie löst sich theilweise in Wasser, wenn sie lange damit gekocht wird, kann aber mit kaltem Wasser, ohne eine Zersetzung zu erleiden, gewaschen werden. Wenn man sie in Kali gelöst hat und mit essigsaurem Blei fällt, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Eine solche Substanz, welche aus dem Blute eines an einer Entzündung der Lungenmembranen leidenden Patienten erhalten war, hatte folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	52,07	-
Wasserstoff	7,80	7,14
Stickstoff	14,00	14,40
Sauerstoff } Schwefel }	26,13	-
	100,00.	

Mit dem Namen *Pyropin* bezeichnet derselbe eine im inneren Theile der Stosszähne des Elephanten gefundene Substanz, die in ihrer Zusammensetzung Aehnlichkeit mit dem Proteïn hat. Sie ist von schön rother Farbe, bisweilen zähe; meistens aber, wenn ihre Farbe ganz rein ist, zeigt sie sich spröde. Schnitte derselben zeigen hier und da Ueberreste von Organisation. Sie ist in Wasser unlöslich und unterscheidet sich dadurch vom Leim. Ob Schwefel in der Substanz enthalten war, wurde nicht bestimmt.

	I.	II.
Kohlenstoff	53,33	53,50
Wasserstoff	7,52	7,66
Stickstoff	14,50	—
Sauerstoff / Schwefel	24,65	38,84
	100,00	100,00.

Wenn man Pyropin mit Wasser kocht, so wird die wässrige Flüssigkeit nicht durch Leimlösung gefällt. Eben so wenig wird sie durch essigsaures Bleioxyd gefällt. In gröberem Pulver sieht das Pyropin dunkelroth, in sehr feinem Pulver aber braun aus. Aus den nachstehenden Formeln ergiebt sich der Zusammenhang unter den genannten Körpern:

Fibrin $C_{48} H_{39} N_6 O_{16} S_x$

Pyropin $C_{48} H_{39} N_6 O_{16} S_2$

Pegmin $C_{48} H_{39} N_6 O_{17} S_x$.

Hierbei ist Pyropin vom Fibrin als durch Schwefel, und Pegmin als durch einen Sauerstoffgehalt davon verschieden dargestellt.

Literatur.

Handbuch der Chemie von Leopold Gmelin, geh. Hofr. u. Prof. zu Heidelberg. Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage. 22. Lief. enth. IV. Bd. Bog. 1—8. Heidelberg, K. Winter. 1846.

Grundriss der organischen Chemie von K. Gerhardt. A. d. Franz. übers. von Dr. A. Wurtz. 2 Bde. Strasburg, Verl. v. Schmidt u. Grucker. 1844. 2. Bd. 1846.

Neue Beiträge zur Geschichte des Proteïns, von G. J. Mulder, Prof. an der Universität zu Utrecht. (Aus dem Holländischen.) A. u. d. Titel:

Liebig's Frage sittlich und wissenschaftlich geprüft von Mulder etc. Frankfurt a. M., Schmerber'sche Buchhandlung. Nachfolger H. Kreller. 1846.

Die analytische Chemie, tabellarisch zusammengestellt von Dr. L. Posselt, Privatdocent an der Universität Heidelberg und General-Apothekenvisitator. Heidelberg, C. F. Winter. Fol.

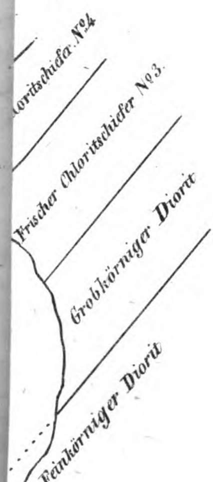
Bartolommeo Zanon, dell' Achilleina et dell' acido achilleico nuovi principi immediati vegetabili rinvenuti nel millefoglio (Achillea millefolium, Linn.) Memoria. Venezia 1845. 4.

Tafeln zur Bestimmung der Mineralien mittelst einfacher chemischer Versuche auf nassem und trocknem Wege. Von Franz v. Kobell. Vierte vermehrte Auflage. München 1846. J. Lindauer'sche Buchhandlung.

Die Galvanographie, eine Methode, Tuschbilder und Zeichnungen durch galvanische Platten im Drucke zu vervielfältigen. Von Fr. v. Kobell. Zweite vermehrte Auflage. Mit Abbildung des galvanischen Apparats und galvanographischen Proben. München 1846. Literarisch-artist. Anstalt.

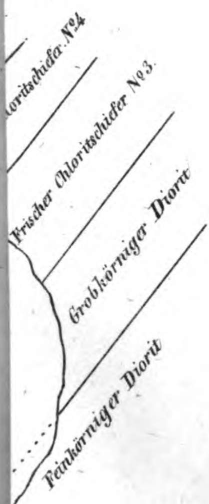


Ural.


oritschiefer No 4
Frischer Chloritschiefer No 3
Grobkörniger Diorit
Feinkörniger Diorit



Ural.


oritschiefer No. 4
Frischer Chloritschiefer No. 3
Grobkörniger Diorit
Feinkörniger Diorit

VIII.

Ueber die stickstoffhaltigen Verbindungen*).

Von

A. Laurent.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. XVIII. 3. Sér. p. 266.)

Bei dem ersten Blick, den man auf die organischen Verbindungen wirft, scheint es, dass die Atome des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs sich in jedem Verhältniss mit einander verbinden könnten. Die meisten Chemiker aber nehmen an, dass die Atome des Wasserstoffs eben so wie die des Stickstoffs stets doppelt vorkommen, oder mit andern Worten, dass jede beliebige Zahl für dieselben erscheinen kann, wenn man ihr Atom verdoppelt.

Gerhardt aber suchte zu zeigen, dass bei einer regelmässigen Bezeichnungsweise die Zahl der Atome eines jeden Elementes doppelt und dass ausserdem die des Wasserstoffs in den stickstofffreien Verbindungen durch 4 theilbar sein müssten.

Indem ich mir Rechenschaft über das Eintreten des Stickstoffs in die organischen Materien zu geben suchte, wurde ich auf eine Vervollständigung des Gerhardt'schen Gesetzes ver-

*) Die eigenthümlichen Ansichten des Herrn Laurent sind jedenfalls von der Art, dass, wie man auch darüber urtheilen möge, ein gänzliches Ignoriren derselben nicht wohl zu rechtfertigen sein würde. Viele der jüngeren französischen Chemiker nehmen auf dieselben so häufig Bezug, dass ihre Arbeiten ohne Kenntniss der Laurent'schen Gesetze kaum verständlich sind. Wir haben daher geglaubt, die vorliegende umfassende Arbeit, welche ein geschlossenes Ganze bildet, unverkürzt und blos mit Weglassung einiger polemischer Stellen mittheilen zu müssen.

D. Red.

wiesen, indem ich nachstehendes für die stickstoffhaltigen Verbindungen gelten liess:

In jeder in 4 Volumen dargestellten stickstoffhaltigen Substanz ist die Summe der Wasserstoffatome und der Stickstoffatome durch 4 theilbar.

Wenn diese Voraussetzung richtig ist, so müssen es auch die nachstehenden Folgerungen sein:

1) Wenn der Wasserstoff = 0 wird, so müssen die Atome des Stickstoffs durch 4 theilbar sein.

2) Wenn der Stickstoff = 0 wird, so müssen die Wasserstoffatome Multipla von 4 sein (Gerhardt).

3) Wenn eine Substanz statt des Stickstoffs Phosphor oder Arsen enthält, so gilt dieselbe Regel.

4) In sofern die Halogene den Wasserstoff vertreten können, muss die Summe der Atome des Wasserstoffs, des Stickstoffs und der Halogene ein Multiplum von 4 sein, woraus zugleich folgt, dass keine organische Substanz sich mit 2, 6, 10 etc. Volumen Chlor, Brom etc. verbinden kann.

5) Für diejenigen Metalle, deren Oxyde R_2 O sind und dem Wasser H_2 O entsprechen, gilt, da sie den Wasserstoff ersetzen können, dasselbe Gesetz.

6) Die Zahl der Summe der Atome derjenigen Metalle, deren Oxyde $R_4 O_3$ ($R_2 O_3$ in der gewöhnlichen Bezeichnungsweise) sind, des Stickstoffs, Wasserstoffs etc., kann niemals durch 4 theilbar sein, weil diese Metalle den Wasserstoff nicht Atom gegen Atom austauschen.

Diesen 6. Satz kann man nach einer an einem andern Orte *(Revue scientifique)* gegebenen Hypothese aus Nr. 5 ableiten.

Bei einer Bezeichnungsweise, welche 2 Volumen Dampf entspricht, müssen die vorhergehenden Werthe durch 2 theilbar sein. Grösserer Einfachheit wegen gebe ich dieser Bezeichnungsweise mit Gerhardt den Vorzug. Unsere beiderseitigen Propositionen können daher in folgenden Satz verschmolzen werden:

In einer jeden organischen Verbindung ist die Summe der Atome des Wasserstoffs, des Stickstoffs, Phosphors, des Arsens, der Metalle und der Halogene eine durch 2 theilbare Zahl.

Meine Proposition für die stickstoffhaltigen Körper knüpft sich unmittelbar an Gerhardt's Aequivalente; wenn diese richtig sind, so ergiebt sich daraus eine natürliche Consequenz.

Um aber den Leser hierüber in Klarheit zu bringen, gebe ich ein Verzeichniss aller Stickstoffverbindungen und theile ich sie in mehrere Tabellen; die erste enthält diejenigen, deren Formeln bereits mit unserer Ansicht übereinstimmen; die zweite enthält diejenigen Verbindungen, deren Analysen man vertrauen kann, deren Aequivalente aber nach uns nicht gut bestimmt sind.

In der dritten finden sich diejenigen Verbindungen, deren Analysen zwar anfangs auch nicht mit unsern Ideen übereinstimmten, deren Analysen aber von Gerhardt und mir wiederholt wurden.

Die letzte endlich enthält solche Verbindungen, deren Analysen nicht mit unsern Ideen übereinstimmen. Man überzeugt sich, dass sie nur unvollkommen bestimmte Körper enthält, unkrystallisirbare Körper oder solche von nicht bestimmtem Siedepunct, oder endlich solche, deren Analysen zu alt sind, um die nöthige Genauigkeit zu verbürgen.

Zu dieser Eintheilung veranlasst mich Folgendes. Man kann zugeben, dass zu der Zeit, wo wir unsere Ideen veröffentlichten, unter tausend Fällen hundert unserer Ansicht entgegen waren. Wenn man annimmt, dass unter diesen zwanzig, die man zufällig herausnahm, durch neuere Untersuchungen als auf ungenauen Analysen beruhend erwiesen wurden, so wird man zu der Ueberzeugung kommen, dass, zu Gunsten unserer Ideen, noch mehr Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, als wenn in dem Momente, in welchem wir dieselben bekannt machen, sich 50 oder auch nur 10 Thatsachen auffinden liessen, die ihnen widersprechen, und keine derselben einer Untersuchung unterworfen wurde, um dadurch zu zeigen, dass sie auf ungenauen Analysen beruhe.

I. Tabelle,

enthaltend diejenigen Verbindungen, welche mit unserer Ansicht übereinstimmen.

Ammoniak $H_3\,N$
Dreichloriges Ammoniak (Chlorstickstoff) $Cl_3\,N$
Zweijodiges Ammoniak (Jodstickstoff) $H\,J_2\,N$
Salpetersäure $H\,N\,O_3$
Blausäure $C\,H\,N$
Cyanammonium $C\,H_4\,N_2$
Cyansäure $C\,H\,N\,O$
Cyansaures Ammoniak $C\,H_4\,N_2\,O$
Salzsaurer Harnstoff $C\,H_5\,Cl\,N_2\,O$
Salpeters. Harnstoff $C\,H_5\,N_3\,O_4$
Salpetersaures Silberdoppelsalz $C\,H_4\,Ag\,N_3\,O_4$

Schwefelblausäure C H N S
Selenblausäure C H N Se
Ameisens. Ammoniak $C H_5 N O_2$
Ammoniakoxychlorocarbonat $C H_4 Cl N O_2$
Carbamidsäure $C H_3 N O_2$
Ammoniakcarbamat $C H_6 N_2 O_2$
Saur. kohlens. Ammon. $C H_5 N O_3$
Thiocarbamidsäure $C_2 H_4 N_2 S_3$
Ammoniakverbind. $C_2 H_{10} N_4 S_2$
Essigs. Ammoniak $C_2 H_7 N O_2$
Trichloressigsaures Ammoniak $C_2 H_4 Cl_3 N O_2$
Kakodylsäure $C_2 H_7 As O_2$
Silberknallsäure $C_2 H Ag N_2 O_2$
Oxaminsäure $C_2 H_3 N O_3$
Oxamins. Ammoniak $C_2 H_6 N_2 O_3$
Oxamethylan $C_3 H_5 N O_3$
Saures oxals. Ammon. $C_2 H_5 N O_4$
Oxalomethyls. Ammon. $C_3 H_7 N O_4$
Kakodylchlorür $C_2 H_6 Cl As$
Salpetrigs. Aether $C_2 H_5 N O_2$
Salpeters. Aether $C_2 H_5 N O_3$
Schwefelweins. Ammoniak $C_2 H_7 N O_3 S$
Phosphorweinsäure $C_2 H_7 P O_4$
Phosphorweinsaures Ammoniak $C_2 H_{10} P N O_4$
Arsenweinsäure $C_2 H_7 As O_4$
Arsenweins. Ammoniak $C_2 H_{10} As N O_4$
Phosphorigweinsäure $C_2 H_7 P O_3$
Carboweinsaures Ammon. $C_3 H_9 N O_3$
Ammoniakxanthat $C_3 H_9 N O S_2$
Sulphamethan $C_2 H_7 N O_3 S$
Zweifach - Schwefelwasserstoff - Schwefelcyan $C_2 H_4 N_2 S_4$
Salpeters. Methyl $C H_3 N O_3$
Sulphamethylan $C H_5 N O_3 S$
Urethylan $C H_5 N O_2$
Sulphomethylsaures Ammoniak $C H_7 N O_4 S$
Ammon. Methyl - hyposulphat $C H_7 N O_3 S$
Ammon. Chlorelayl-hyposulphat $C H_6 Cl N O_3 S$
Ammon. Chloroform-hyposulph. $C H_5 Cl_2 N O_3 S$
Ammon. Chlorocarbo-hyposulph. $C H_4 Cl_3 N O_3 S$
Arsin $C_2 H_5 As$
Ammonialdehyd $C_2 H_7 N O$
Trichloracetamid $C_2 H_2 Cl_3 N O$
Oxalursäure $C_3 H_4 N_2 O_3$
Oxalurs. Ammon. $C_3 H_{10} N_4 O_3$
Acryls. Ammon. $C_3 H_7 N O_2$
Thiosinnamin $C_4 H_8 N_2 S$
Sinnamin $C_4 H_6 N_2$
Sinapolin $C_7 H_{12} N_2 O$
Sulphoglycerins. Ammon. $C_3 H_{11} N S O_6$
Phosphoglycerinsaures Ammon. $C_3 H_{12} N P O_6$
Lactaminsäure $C_6 H_{13} N O_5$
Thénard's Basis $C_3 H_9 P$
Butyramid $C_4 H_9 N O$
Succinamid $C_4 H_8 N_2 O_2$
Succinimid $C_4 H_5 N O_2$
Buttersaures Ammon. $C_4 H_{11} N O_2$
Zweichloriges $C_4 H_9 Cl_2 N O_2$
Ammoniakbromotriconat $C_4 H_9 Br_2 N O_2$
Vierchloriges $C_4 H_7 Cl_4 N O_2$
Ammonsuccinat $C_4 H_7 N O_3$
Ammonsuccinat $C_4 H_{10} N_2 O_3$
Ammoniaksuccinat $C_4 H_{12} N_2 O_4$
Saures Ammoniaksuccinat $C_4 H_9 N O_4$
Urethan $C_3 H_7 N O_2$
Oxamethan $C_4 H_7 N O_3$
Quintichlor - Oxamethan $C_4 H_2 Cl_5 N O_3$
Parabansäure $C_4 H_6 N_2 O_5$
Taurin $C_2 H_7 N O_3 S$
Metacetons. Ammon. $C_3 H_9 N O_2$
Zweibromiges $C_3 H_7 Br_2 N O_2$
Ammon.-Chlorosuccat $C_3 H_6 Cl_3 N O_2$
Chlorcyan C Cl N
Festes $C_3 Cl_3 N_3$

Chlorcyanwasserstoffsäure C_3 H Cl_2 N_3
Melamin C_3 H_6 N_6
Ammelin C_3 H_5 N_5 O
Salpeters. Ammelin C_3 H_6 N_6 O_4
Polien C_3 H_6 N_6
Cyanursäure C_3 H_3 N_3 O_3
Aethylverbdg. C_7 H_{13} N_3 O_4
Methylverbdg. C_5 H_9 N_3 O_4
Paratartrate C_6 H_{12} N O_6
Ammoniakmellat C_4 H_8 N_2 O_4
Saures v. Gregory $C_4H_4N_2S$ O_7
Murexid C_4 H_4 N_4 O_2
Uramil C_4 H_5 N_3 O_3
Allantoïn C_4 H_6 N_4 O_2
Dialursäure C_4 H_4 N_2 O_4
Dialurs. Ammon. C_4 H_7 N_3 O_4
Thionursäure C_4 H_7 N_3 O_7 S
Alloxan C_4 H_4 N_2 O_5
Alloxansäure C_4 H_4 N_2 O_5
Alloxans. Ammon. C_4 H_7 N_3 O_5
Neutrales C_4 H_{10} N_4 O_5
Parabansäure C_4 H_6 N_2 O_5
Valerians. Ammon. C_5 H_{11} N O_2
Dreichloriges C_5 H_8 Cl_3 N O_2
Vierchloriges C_5 H_7 Cl_4 N O_2
Ammon. Sulphosuccinat C_4 H_{15} N_3 O_7 S
Asparagin C_4 H_8 N_2 O_3
Asparaginsäure C_4 H_7 N O_4
Asparagins. Ammon. $C_4H_{10}N_2O_4$
Aepfels. Ammon. C_4 H_9 N O_5
Saures äpfels. Ammon. C_4 H_{12} N_2 O_5
Fumaramid C_4 H_6 N_2 O_2
Fumars. Ammon. C_4 H_{10} N_2 O_4
Saures C_4 H_7 N O_4
Aepfelsaures C_4 H_7 N O_4
Weins. Ammon. C_4 H_{12} N_2 O_6
Saures weins. Ammon. C_4 H_9 N O_6
Weins. arsens. Kali C_4 H_4 K As O_8
Weins. arsenigs. Kali C_4 H_4 K As O_7
Tartromethyls. Amm. C_5H_{11}N O_6
Ammoniaktartrovinat C_6 H_{13} N O_6

Anilin C_6 H_7 N
Chloranilin C_6 H_6 Cl N
Bromanilin C_6 H_6 Br N
Nitranilin C_6 H_6 N_2 O_2
Bichloranilin C_6 H_5 Cl_2 N
Bibromanilin C_6 H_5 Br_2 N
Trichloranilin C_6 H_4 Cl_3 N
Tribromanilin C_6 H_4 Br_3 N
Chlorobromanilin C_6 H_4 Cl_2 Br N
Semibenzidam C_3 H_4 N_2
Azotobenzid C_6 H_5 N
Harnstoffanilin C_7 H_8 N_2 O
Chlorocyanilid C_{15} H_{12} Cl N_5
Fluosilicanilid C_{24} H_{33} F_{11} N_4 Si_3 O_3
Sulphocarbanilid C_7 H_8 N_2 S
Formianilid C_7 H_7 N O
Oxanilid C_{14} H_{12} N_2 O_2
Benzanilid C_{11} H_{11} N O
Salzsaures Anilin C_6 H_8 Cl N
Amylhydrocyanat C_6 H_{11} N
Amylnitrit C_5 H_{11} N O_3
Ammoniaksulphamylat C_5 H_{15} N O_4 S
Ammoniaksulphocarbamylat C_6 H_{15} N O S_2
Ammoniakoxalamylat C_7 $H_{15}NO_4$
Oxamylan C_5 H_{11} N O_3
Valerimid C_5 H_9 N
Saur. Amylphosphit C_5 H_{13} P O_3
Amyloammonphosphit C_5 H_{16} P N O_3
Ammoniakpyrotartrat C_5 H_{16} N_2 O_4
Furfurinnitrat C_{15} H_{13} N_3 O_6
Ammoniakpyromekonat C_5 H_7 N O_3
Ammoniakcroconat C_5 H_8 N_2 O_5
Xanthin C_5 H_4 N_4 O_2
Harnsäure C_5 H_4 N_4 O_3
Harns. Ammon. C_5 H_{10} N_6 O_3
Saures C_5 H_7 N_5 O_3
Citracons. Ammon. C_5 H_{12} N_2 O_4
Saures C_5 H_9 N O_4
Pyromucamid C_5 H_5 N_2 O
Pyroschleims. Amm. $C_5H_{10}N_2O_3$

Saures $C_5 H_7 N O_3$
Schwefelcyananilin $C_7 H_7 N_2 S$
Sulphanilsäure $C_6 H_7 N S O_3$
Sulphanils. Anilin $C_{12} H_{14} N_2 S O_3$
Sulphanils. Amm. $C_6 H_{10} N_2 S O_3$
Ammon. Sulphobenzat $C_6 H_9 N S O_3$
Ammon. Sulphophenat $C_6 H_9 N S O_4$
Ammoniak-Phenat $C_6 H_9 N O$
Amm. Bromphenat $C_6 H_8 N Br O$
Amm. Bichlorphenat $C_6 H_7 Cl_2 N O$
Amm. Trichlorphenat $C_6 H_6 Cl_3 N O$
Fünfchloriges Ammoniak-Phenat $C_6 H_4 Cl_5 N O$
Binitrophensäure $C_6 H_4 N_2 O_5$
Ammoniakverbindung $C_6 H_7 N_3 O_5$
Trinitrophensäure $C_6 H_3 N_3 O_7$
Ammoniakverbindung $C_6 H_6 N_4 O_7$
Nitrobrom-Phensäure $C_6 H_3 Br N_2 O_5$
Ammoniaksalz $C_6 H_6 Br N_3 O_5$
Nitrochlor-Phensäure $C_6 H_3 Cl_2 N O_3$
Ammoniakverbindung $C_6 H_6 Cl_2 N_2 O_3$
Nitrojod-Phensäure $C_6 H_3 J_2 N O_3$
Ammoniakverbindung $C_6 H_6 J_2 N_2 O_3$
Chloranilamid $C_6 H_4 Cl_2 N_2 O_2$
Oxypikrinsäure $C_6 H_3 N_3 O_3$
Ammoniakverbindung $C_6 H_9 N_5 O_3$
Chloranilamsäure $C_6 H_3 Cl_2 N O_3$
Ammoniakverbindung $C_6 H_6 Cl_2 N_2 O_3$
Ammon. Chloranilat $C_6 H_8 Cl_2 N_2 O_4$
Pikrinsäure-Aether $C_8 H_7 N_3 O_7$
Caprons. Ammon. $C_6 H_{15} N O_2$
Adipins. Ammon. $C_6 H_{16} N_2 O_4$

Mucamid $C_6 H_{12} N_2 O_6$
Ammoniakmucat $C_6 H_{16} N_2 O_8$
Ammon. Mucovinat $C_8 H_{17} N O_8$
Amm. Pyroterebylat $C_6 H_{13} N O_2$
Ammon. Comenat $C_6 H_9 N O_4$
Ammon. Metagallat $C_6 H_7 N O_2$
Ammon. Aconitat $C_6 H_9 N O_6$
Ammon. Citrat $C_6 H_{14} N_2 O_7$
Benzonitryl $C_6 H_5 N$
Benzoylcyanür $C_8 H_5 N O$
Hydrobenzamid $C_{21} H_{18} N_2$
Amarin $C_{21} H_{18} N_2$
Amarinchlorhydrat $C_{21} H_{19} Cl N_2$
Benzensulphazotür $C_{63} H_{54} N_6 S_6$
Benzenoxycyanür $C_{23} H_{18} N_2 O_2$
Benzamid $C_7 H_7 N O$
Ammoniakbenzoat $C_7 H_9 N O_2$
Nitrobenzoësäure $C_7 H_5 N O_4$
Ammoniaksalz $C_7 H_8 N_2 O_4$
Anthranilsäure $C_7 H_7 N O_2$
Ammoniakverbind. $C_7 H_{10} N_2 O_2$
Benzaminsäure $C_7 H_7 N O_2$
Ammon. Sulphobenzoat $C_7 H_{12} N_2 S O_5$
Ammon. Formiobenzoylat $C_8 H_{11} N O_3$
Azobenzoylid $C_{14} H_{11} N$
Benzoylazotit $C_{14} H_{10} N_2$
Imabenzil $C_{14} H_{11} N O$
Benzilim $C_{14} H_{11} N O$
Benzilam $C_{14} H_9 N$
Ammon. Benzilat $C_{14} H_{15} N O_3$
Nitrostilbinsäure $C_{14} H_{11} N O_7$
Amm. Bromobenzoat $C_{14} H_{14} Br N O_5$
Amaron $C_{16} H_{11} N$
Nitrothionessal $C_{26} H_{14} N_4 S O_8$
Amygdalin $C_{20} H_{27} N O_{11}$
Amm. Amygdalat $C_{20} H_{29} N O_{12}$
Nitrobenzoën $C_7 H_7 N O_2$
Binitrobenzoën $C_7 H_6 N_2 O_4$
Toluidin $C_7 H_9 N$
Trichlortoluidin $C_7 H_6 Cl_3 N$
Tribromtoluidin $C_7 H_6 Br_3 N$
Nitrotoluidin $C_7 H_8 N_2 O_2$
Salicylamid $C_7 H_7 N O_2$

Nitrosalicylamid $C_7\ H_6\ N_2\ O_4$
Nitranisol $C_7\ H_7\ N\ O_2$
Binitranisol $C_7\ H_6\ N_2\ O_4$
Kupfersalimid $C_7\ H_6\ Cu\ N\ O$
Ammon. Salicylit $C_7\ H_9\ N\ O_2$
Nitrosalicylige Säure $C_7\ H_5\ N\ O_4$
Ammoniakverbind. $C_7\ H_8\ N_2\ O_4$
Ammon. Salicylat $C_7\ H_9\ N\ O_3$
Nitrosalicylsäure $C_7\ H_5\ N\ O_5$
Ammoniakverbind. $C_6\ H_8\ N_2\ O_5$
Ammon. Chlorosalicylat $C_7\ H_8\ Cl\ N\ O_3$
Amm. Bromosalicylat $C_7\ H_8\ Br\ N\ O_3$
Ammon. Bichlorosalicylat $C_7\ H_7\ Cl_2\ N\ O_3$
Ammon. Bibromosalicylat $C_7\ H_7\ Br_2\ N\ O_3$
Salhydramid $C_{21}\ H_{18}\ N_2\ O_3$
Chlorsalhydramid $C_{21}\ H_{18}\ Cl_3\ N_2\ O_3$
Bromsalhydramid $C_{21}\ H_{15}\ Br_3\ N_2\ O_3$
Ammon. Sulphobenzoënat $C_7 H_{11}\ N\ S\ O_3$
Ammon. Azoleat $C_7\ H_{17}\ N\ O_2$
Ammon. Terebat $C_7\ H_{13}\ N\ O_2$
Ammon. Pimelat $C_7\ H_{18}\ N_2\ O_4$
Ammon. Caprilat $C_8\ H_{19}\ N\ O_2$
Ammon. Suberat $C_8\ H_{20}\ N_2\ O_4$
Anishydramid $C_{24}\ H_{24}\ N_2\ O_3$
Ammon. Anisat $C_8\ H_{11}\ N\ O_3$
Chloranisat $C_8\ H_{10}\ Cl\ N\ O_3$
Bromanisat $C_8\ H_{10}\ Br\ N\ O_3$
Nitroanisat $C_8\ H_{10}\ N_2\ O_5$
Nitrostyrol $C_8\ H_7\ N\ O_2$
Wasserfr. Nitrophtalsäure $C_8\ H_3\ N\ O_5$
Phtalimid $C_8\ H_5\ N\ O_2$
Phtalaminsäure $C_8\ H_7\ N\ O_3$
Ammoniakverbind. $C_8\ H_{10}\ N_2 O_3$
Amm. Phtalat $C_8\ H_{12}\ N_2\ O_4$
Nitrophtalsäure $C_8\ H_5\ N\ O_6$
Ammoniaksalz $C_8\ H_{11}\ N_3\ O_6$
Chlorhalt. Salz $C_8\ H_9\ Cl_3\ N_2\ O_4$
Coniin $C_8\ H_{15}\ N$

Bichloralcyan $C_8\ H_{14}\ Cl_2\ N_2\ O_4$
Indigo $C_8\ H_5\ N\ O$
Isatin $C_8\ H_5\ N\ O_2$
Ammoniakisatin $C_8\ H_8\ N_2\ O_2$
Chlorisatin $C_8\ H_4\ Cl\ N\ O_2$
Bromisatin $C_8\ H_4\ Br\ N\ O_2$
Bichlorisatin $C_8\ H_3\ Cl_2\ N\ O_2$
Bibromisatin $C_8\ H_3\ Br_2\ N\ O_2$
Imesatin $C_8\ H_6\ N_2\ O$
Chlorimesatin $C_8\ H_5\ Cl\ N_2\ O$
Isamid $C_{16}\ H_{14}\ N_4\ O_3$
Chlorisamid $C_{16}\ H_{12}\ Cl_2\ N_4\ O_3$
Bichlorisamid $C_{16}\ H_{10}\ Cl_4\ N_4 O_3$
Imasatin $C_{16}\ H_{11}\ N_3\ O_3$
Chlorimasatin $C_{16}\ H_9\ Cl_2\ N_3\ O_3$
Bichlorimasatin $C_{16}\ H_7\ Cl_4 N_3 O_3$
Bromimasatin $C_{16}\ H_9\ Br_2\ N_3\ O_3$
Bibromimasatin $C_{16}\ H_7\ Br_4 N_3 O_3$
Isatimid $C_{24}\ H_{17}\ N_5\ O_4$
Isatilin $C_{24}\ H_{16}\ N_4\ O_5$
Isatinsäure $C_8\ H_7\ N\ O_3$
Chlorisatinsäure $C_8\ H_6\ Cl\ N\ O_3$
Bromisatinsäure $C_8\ H_6\ Br\ N\ O_3$
Bichlorisatinsäure $C_8\ H_5\ Cl_2 N\ O_3$
Bibromisatinsäure $C_8\ H_5\ Br_2\ N\ O_3$
Ammoniakisatinat $C_8 H_{10} N_2 O_3$
Chlorisatinat $C_8\ H_9\ Cl\ N_2\ O_3$
Bromisatinat $C_8\ H_9\ Br\ N_2\ O_3$
Bichlorisatinat $C_8\ H_8\ Cl_2\ N_2\ O_3$
Bibromisatinat $C_8\ H_8\ Br_2\ N_2\ O_3$
Isamsäure $C_{16}\ H_{15}\ N_3\ O_4$
Chlorisamsäure $C_{16}\ H_{13}\ Cl_2\ N_3\ O_4$
Bichlorisamsäure $C_{16}\ H_{14}\ Cl_4\ N_3\ O_4$
Ammon. Isamat $C_{16}\ H_{18}\ N_4\ O_4$
Chlorisamat $C_{16}\ H_{16}\ Cl_2\ N_4\ O_4$
Bichlorisamat $C_{16}\ H_{14}\ Cl_4\ N_4\ O_4$
Isatosulphit $C_8\ H_4\ R\ N\ O_4\ S$
Bichlorisatosulphit $C_8\ H_2\ Cl\ R'\ N\ O_4\ S$
Bromisatosulphit $C_8\ H_3\ Br\ R\ N\ O_4\ S$
Bibromisatosulphit $C_8\ H_2\ Br_2\ R\ N\ O_4\ S$

Ammoniakverbind. $C_8 H_8 N_2 O_4 S$
Chlorhaltige $C_8 H_7 Cl N_2 O_4 S$
Bromhaltige $C_8 H_7 Br N_2 O_4 S$
Zweichlorige $C_8 H_6 Cl_2 N_2 O_4 S$
Zweibromige $C_8 H_6 Br_2 N_2 O_4 S$
Sulphindinsäure $C_8 H_5 N O_4 S$
Ammoniakverbind. $C_8 H_8 N_2 O_4 S$
Sulphopurpursäure $C_{16} H_{10} N_2 O_5 S$
Ammoniaksalz $C_{16} H_{13} N_3 O_5 S$
Sulphocumenat $C_9 H_{15} N S O_3$
Nitrocumarin $C_9 H_7 N O_4$
Ammoniakcumarat $C_9 H_{11} N O_3$
Hippursäure $C_9 H_9 N O_3$
Ammoniakverbind. $C_9 H_{12} N_2 O_3$
Cinhydramid $C_{27} H_{24} N_2$
Ammon. Cinnamat $C_9 H_{11} N O_2$
Nitrocinnaminsäure $C_9 H_7 N O_4$
Ammon. Chlorcinnamat $C_9 H_{10} Cl N O_2$
Ammon. Bromcinnamat $C_9 H_{10} Br N O_2$
Ammon. Sulphocinnamat $C_9 H_{14} N_2 S O_5$
Theobromin $C_9 H_{10} N_6 O_2$
Ammon. Sulphocamphorat $C_9 H_{22} N_2 S O_6$
Ammoniakcaprat $C_{10} H_{23} N O_2$
Ammoniakvaccinat $C_{10} H_{26} N_2 O_3$
Ammoniaksebat $C_{10} H_{24} N_2 O_4$
Camphoramid $C_{10} H_{20} N_2 O$
Camphorimid $C_{10} H_{17} N O$
Ammon. Campholat $C_{10} H_{21} N O_2$
Camphoramsäure $C_{10} H_{17} N O_3$
Ammoniaksalz $C_{10} H_{20} N_2 O_3$
Amm. Camphorat $C_{10} H_{22} N_2 O_4$
Amm. Camphovinat $C_{12} H_{23} N O_4$
Camphornitrat $C_{10} H_{17} N O_4$
Nitronaphtalin $C_{10} H_7 N O_2$
Binitronaphtalin $C_{10} H_6 N_2 O_4$
Trinitronaphtalin $C_{10} H_5 N_3 O_6$
Nitrochloronaphtalin $C_{10} H_4 Cl_3 N O_2$
Nitrobromnaphtalin $C_{10} H_5 Br N_2 O_4$
Naphtalidam $C_{10} H_9 N$
Seminaphtalidam $C_5 H_5 N$
Amm. Chloronaphtalat $C_{10} H_8 Cl N O_3$
Fünfchlor. Amm. Chloronaphtalat $C_{10} H_4 Cl_5 N O_3$
Amm. Sulphonaphtalat $C_{10} H_{11} N S O_3$
Chlorhalt. Ammon. Sulphonaphtalat $C_{10} H_{10} Cl N S O_3$
Bromhalt. Ammon. Sulphonaphtalat $C_{10} H_{10} Br N S O_3$
Zweichlor. Ammon. Sulphonaphtalat $C_{10} H_9 Cl_2 N S O_3$
Zweibrom. Ammon. Sulphonaphtalat $C_{10} H_9 Br_2 N S O_3$
Dreichlor. Ammon. Sulphonaphtalat $C_{10} H_8 Cl_3 N S O_3$
Vierchlor. Ammon. Sulphonaphtalat $C_{10} H_7 Cl_4 N S O_3$
Nitrosulphonaphtalinsäure $C_{10} H_7 N S O_5$
Ammoniaksalz $C_{10} H_{10} N_2 S O_5$
Ammon. Thionaphtat $C_{10} H_{14} N_2 S_2 O_6$
Ammon. Cuminat $C_{10} H_{15} N O_2$
Binitroanisöl $C_{10} H_{10} N_2 O_5$
Ammon. Eugenat $C_{10} H_{15} N O_2$
Ammon. Sulphocymenat $C_{10} H_{17} N O_3 S$
Ammon. Sulphanethat $C_{10} H_{15} N O_4 S$
Nitromekonin $C_{10} H_9 N O_6$
Ammoniaklaurat $C_{12} H_{27} N O_2$
Ammon. Coccinat $C_{13} H_{29} N O_2$
Ammon. Myristat $C_{14} H_{31} N O_2$
Binitroanthracen $C_{15} H_{10} N_2 O_4$
Binitropyren $C_{15} H_{10} N_2 O_4$
Binitroidrialen $C_{15} H_8 N_2 O_4$
Föniculid $C_{15} H_{24} N_4 O_4$
Ammoniakcetat $C_{16} H_{35} N O_2$
Ammoniaksulphocetat $C_{16} H_{37} N S O_3$
Ammoniaksulphocarbocetat $C_{17} H_{37} N S_2 O$
Margaramid $C_{17} H_{35} N O$
Ammon. Margarat $C_{17} H_{37} N O_2$

Atropin $C_{17} H_{23} N O_3$
Piperin $C_{17} H_{19} N O_3$
Ammon. Anamirtat $C_{18} H_{39} N O_2$
Nitrochrysen $C_{18} H_9 N_3 O_6$
Ammon. Stearat $C_{19} H_{41} N O_2$
Brucin $C_{23} H_{26} N_2 O_4$
Cyanchlorür-Ammon. $C H_6 Cl N_3$
Bromcyanammoniak $C H_6 Br N_3$
Sechsammoniakal. Bromcyan $C H_{18} Cl N_7$
Jodcyanammon. $C H_3 J N_2$
Dreiammoniakal. Jodcyan $C H_9 J N_4$
Cyanilsäure $C_3 H_3 N_3 O_3$
Ferrocyanwasserstoffsäure $C_6 H_4 Fe_2 N_6$
Azoxybenzid $C_{12} H_{10} N_2 O$
Chlorcyanwasserstoffs. $C H_2 Cl N O$.

Wollte man die Tabelle noch vollständiger geben, so müsste man noch eine viel grössere Anzahl von Verbindungen mit organischen Basen dazu fügen. Man kann die Zahl derselben, sowohl der bekannten als der jetzt leicht noch darstellbaren, leicht finden; denn wenn 30 Pflanzenbasen und 100 Säuren existiren, die mit unserer Ansicht im Einklang stehen, so existiren auch dreitausend Verbindungen, die sich damit vereinigen lassen.

Die folgende Tabelle enthält solche Verbindungen, auf deren Analysen man vertrauen kann, deren Aequivalente (im gewöhnlichen Sinne genommen) aber um die Hälfte zu hoch erscheinen, wenn man sie mit denen der vorigen Tabelle vergleicht. Ich habe in dieser das Aequivalent der Salpetersäure durch $H N O_3$ ausgedrückt, und in der folgenden wird man das Aeq. der Schwefelsäure $= S H_2 O_4$ finden.

In der üblichen Bezeichnungsweise ist das schwefelsaure und salpetersaure Ammoniak

$$N_2 H_8 O_4 S \text{ und } N_4 H_8 O_6.$$

In diesen Formeln ist die Summe der Atome des Wasserstoffs und Stickstoffs beim salpetersauren Salze durch 4 theilbar, aber nicht so in dem schwefelsauren Salze. Wenn meine Ansicht richtig ist, so muss die des schwefelsauren Salzes verdoppelt oder die des salpetersauren halbirt werden, so dass eine paare Zahl im Sinne Gerhardt's oder, mit andern Worten, eine durch 4 theilbare Zahl entsteht. Es kommt schliesslich darauf hinaus, zu zeigen, dass die Salpetersäure einbasisch und dass die Schwefelsäure zweibasisch ist.

II. Tabelle.

Verbindungen, deren Analysen genau sind, deren Aequivalente aber Anomalien zeigen.

Wasser $H_2 O$
Hydrate $H M O$
Oxyde $M_2 O$
Schwefelwasserstoff $H_2 S$
Saure Schwefelsalze $H M S$
Neutrale Salze $M_2 S$
Saures Schwefelammonium $H_5 N S$
Neutrales Schwefelammonium $H_8 N_2 S$
Schweflige Säure $S O_2$
Schwefligsaures Ammoniak $H_8 N_2 \cdot S O_3$
Neutr. Ammoniaksalz $H_5 N S O_3$
Schwefelsäure $H_2 S O_4$
Schwefels. Ammoniak $H_8 N_2 S O_4$
Saures schw. Ammon. $H_5 N S O_4$
Cyan $C_2 N_2$
Kohlens. Ammon. $C H_8 N_2 O_3$
Saures kohl. Ammon. $C H_5 N O_3$
Ammon. Sulphocarbonat $C H_8 N_2 S_3$
Oxals. Ammoniak $C_2 H_8 N_2 O_4$
Oxamid $C_2 H_4 N_2 O_2$
Schwefelwasserstoffschwefelcyan $C_2 H_4 N_2 S_2$
Methyloxyd $C_2 H_6 O$
Aether $C_4 H_{10} O$
Kakodyl $C_4 H_{12} As_2$
Kakodyloxyd $C_4 H_{12} As_2 O$
Schwefeläthyl $C_4 H_{10} S$
Lactamid $C_6 H_{14} N_2 O_2$
Lactaminsäure $C_6 H_{13} N O_5$
Ammon. Lactat $C_6 H_{18} N_2 O_6$
Ammon. Succinat $C_4 H_{12} N_2 O_4$
Alloxanat $C_4 H_{10} N_4 O_5$
Alloxantin $C_8 H_{14} N_4 O_{10}$
Ammon. Suberat $C_8 H_{20} N_2 O_4$
Ammon. Phtalat $C_8 H_{12} N_2 O_4$;
Theïn $C_8 H_{10} N_4 O_2$
Farbl. Indigo $C_8 H_5 N O$
Isathyd $C_{16} H_{12} N_2 O_4$
Ammon. Camphorat $C_{10} H_{22} N_2 O_4$
Oenanths. Ammon. $C_{14} H_{34} N_2 O_3$
Benzil $C_{14} H_{10} O_2$
Benzidin $C_{12} H_{12} N_2$.

III. Tabelle,

derjenigen Verbindungen, deren Analysen wiederholt sind oder welche man sich zu corrigiren erlaubt. (Die ursprünglichen Formeln in üblicher Bezeichnungsweise. Die Summe des Stickstoffs und des Wasserstoffs müsste durch 4 theilbar und der Sauerstoff und Kohlenstoff in paarer Zahl vorhanden sein.)

Mellonwasserstoffsäure $C_6 H_8 N_2$
Schwefelcyan $C_2 H_2 S_2$
Melam $C_6 H_9 N_{11}$
Chlorocyanamid $C_6 H_8 Cl N_{10}$
Ammelid $C_6 H_9 N_9 O_3$
Silberammelidat $C_6 H_7 Ag_2 N_9 O_3$
Leimzucker $C_8 H_{18} N_4 O_7$
Nitrosaccharinsäure $C_8 H_{22} N_3 O_{19}$
Nicotin $C_{10} H_{14} N_2$
Coniin $C_{16} H_{30} N_2$
Chinoleïn $C_{19} H_{16} N_2$
Chinin $C_{20} H_{24} N_2 O_2$
Cinchonin $C_{20} H_{24} N_2 O$
Narcotin $C_{46} H_{50} N_2 O_{14}$
Cinchovatin $C_{46} H_{54} N_4 O_8$
Cinchovatin (arecin) $C_{20} H_{24} N_2 O_3$
Cotarnin $C_{25} H_{26} N_2 O_6$
Strychnin

Codeïn
Lophin $C_{46} H_{30} N_4$
Corydalin $C_{68} H_{72} N_4 O_{11}$
Ammoniakoleat
Ammoniakelaïdat
Chinon $C_{25} H_{16} O_8$
Hydrochinon, farbl. $C_{25} H_{24} O$
Hydrochinon, grün $C_{25} H_{20} O_8$
Sulphhydrochinon $C_{25} H_{22} S_4 O_7$
Andere Schwefelverbindung $C_{25} H_{24} O_7 S_5$
Chinonamid $C_{25} H_{24} N_4 O_6$
Pikryl $C_{42} H_{28} N_2 O_4$
Indin $C_{16} H_{12} N_2 O_2$
Hydrindin $C_{32} H_{14} N_4 O_5$
Ammon. Sulphisatanit
Phtalamid $C_{16} H_{12} N_2 O_5$
Ammoniakopianat $C_{20} H_{24} N_2 O_{10}$
Opiammon $C_{20} H_{17} N O_8$
Ammoniaksylvat $C_{40} H_{68} N_2 O_4$
Furfuramid $C_{15} H_{12} N_2 O_3$
Harnsaure Salze $C_5 H_4 M N_4 O_4$
Chelidonin $C_{40} H_{40} N_6 O_6$
Dragonöl $C_{32} H_{40} O_3$
Löwig's Aethyl $C_4 H_{10}$
Aldehydsäure $C_4 H_8 O_3$
Ammoniakanisat $C_{16} H_{20} M_2 O_6$
Nitranissäure $N_{16} H_{12} N_2 O_{10}$
Allantursäure $C_{10} H_{14} N_8 O_9$
Murexan
Nitrobuttersäure $C_7 H_{16} N_2 O_7$
Lecanorin $C_{18} H_{18} O_9$
Methylverbindung $C_{20} H_{22} O_9$
Orcin $C_{16} H_{22} O$
Orceïn $C_{16} H_{18} N_2 O_7$
Orceïn α) $C_{18} H_{20} N_2 O_5$
Orceïn β) $C_{18} H_{20} N_2 O_6$
Schwefelamylat $C_{10} H_{32} N_2 S_2 O_6$
Harmalin $C_{24} H_{26} N_4 O$
Hämatoxylin $C_{40} H_{34} O_{15}$
Hämateïn $C_{40} H_{30} O_{16}$
Ammon. Hämateïn $C_{40} H_{44} N_4 O_{17}$
Phloretinsäure $C_{30} H_{24} N_2 O_{15}$
Phloridzin
Xyloïdin $C_6 H_8 N_2 O_9$
Xyloïdin $C_{15} H_{24} N_2 O_{16}$
Usninsäure $C_{38} H_{34} O_{14}$
Euxanthon $C_{13} H_8 O_4$
Nitroeuxanthins. $C_{40} H_{30} N_2 O_{25}$
Salicin
Alloxanate $C_4 H_{10} N_4 O_5$.

Bei den meisten dieser Formeln ist nicht allein die Summe des Wasserstoffs und des Stickstoffs nicht durch 4 theilbar, sondern es ist auch die Zahl der Kohlenstoffatome und Sauerstoffatome eine unpaare Zahl.

Es bleibt nun noch übrig, diejenigen Verbindungen aufzuzählen, welche sich nicht mit unserer Ansicht vereinigen lassen. Bei diesen liegt es in den Analysen selbst, dass sie keine Garantie geben. Denn es ist entweder die Sättigungscapacität nicht bestimmt, oder es krystallisirt die Verbindung selbst nicht, oder es sind die Siedepuncte nicht fest, oder es sind die Analysen älter als die Revision des Kohlenstoffatoms, oder endlich stimmen die Reactionen nicht mit den Formeln. So verhält es sich mit Völckel's Producten der Erhitzung der Ueberschwefelblausäure bei verschiedenen Temperaturen. Wenn man bedenkt, dass keiner dieser Körper krystallisirbar ist, dass sie alle in Wasser und in Wein-

geist unlöslich sind, dass man sich damit begnügen muss, den Glührückstand in Kali zu lösen, hieraus die verschieden gefärbten Substanzen mit Säuren auszufällen, ohne Mittel, sich zu versichern, ob man es mit Gemengen zu thun hatte; so muss man sich wundern, wenn Berzelius und Völckel einige zwanzig neue Radicale, wie das Porran etc., annehmen können. Dasselbe gilt von den Humussäuren und den Proteïnverbindungen.

IV. Tabelle,

der Substanzen, welche mit unserer Ansicht nicht übereinstimmen.

Thebaïn $C_{25} H_{28} N_3 O_2$
Pseudomorphin $C_{27} H_{36} N_2 O_{24}$
Narceïn $C_{28} H_{40} N_6 O_6$
Veratrin $C_{34} H_{43} N_2 O_6$
Solanin $C_{84} H_{16} N_2 O_{28}$
Sabadillin $C_{20} H_{28} N_2 O_6$
Jervin $C_{60} H_{90} N_4 O_3$
Menispermin $C_{18} H_{24} N_2 O_2$
Chrysamminsäure $C_{15} H_4 N_4 O_{13}$
Quellsäure $C_7 H_{16} N O_6$
Quellsatzsäure $C_7 H_{14} N_3 O_3$
Phosphomesitylsäure $C_6 H_{16} P_2 O_8$
Ammon. Sacchulmat $C_{30} H_{36} N_2 O_{15}$
Ammon. Glucat $C_{24} H_{36} N_2 O_{15}$
Proteïn $C_{48} H_{74} N_{12} O_{15}$
Unterchlorigsaures Proteïn $C_{40} H_{62} Cl_2 N_{10} O_{15}$
Proteïnbioxyd $C_{40} H_{64} N_{10} O_{14}$
Proteïntritoxyd $C_{40} H_{64} N_{10} O_{14}$
Chondrin $C_{16} H_{26} N_4 O_7$
Pektin $C_{28} H_{42} O_{24}$
Pektinsäure $C_{14} H_{20} O_{13}$
Pektinige Säure $C_{28} H_{42} O_{25}$
Ueberpektinsäure $C_{28} H_{38} O_{27}$
Nitrofellinsäure $C_{40} H_{56} N_2 O_{13}$
Parellsäure $C_{21} H_{14} O_9$
Lichesterinsäure $C_{29} H_{50} O_6$
Melensulphid $C_7 H_8 N_8 S_6$
Xanthensulphid $C_3 H_4 N_4 S_2$
Phäënsulphid $C_8 H_{10} N_{12} S_4$.

Betrachtung der Verbindungen der zweiten Tabelle.

Man prüfe die wichtigsten Puncte, nämlich Wasser, schweflige Säure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Oxalsäure, Camphorsäure etc., die man durch H_2O, SO_2, SO_3, $SO_4 H_2$, CO_2 darstellt, während man die Salpetersäure und Salzsäure durch $N_2 H_2 O_6$, $H_2 Cl_2$ ausdrückt.

Ich kann sogleich voraussagen, dass meine Ansicht auf die zu gleichen Volumen, z. B. zu 4 Vol., reducirten Verbindungen passt.

Die Formel des Cyans wird $C_4 N_4$
„ „ „ Aethers „ $C_8 H_{20} O_2$
„ „ „ Kakodyls „ $C_8 H_{24} As_4$
„ „ „ Kakodyloxyds „ $C_8 H_{24} As_4 O_2$.

Und da alle Verbindungen, bei denen man die Dampfdichte bestimmen konnte, eine Summe für Stickstoff + Wasserstoff

geben, die durch 4 theilbar ist, so kann ich schliessen, dass dieses bei allen Körpern der Fall sei, wenn man sie in Dampf verwandeln könnte.

Anderweitige Analogien führen zu demselben Schluss. Bis jetzt haben die flüchtigen Aether mit den Säuren, aus denen sie sich bildeten, ein gleiches Volumen. So verhält es sich mit den Aethern der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Salzsäure etc., sie lassen sich wie ihre Säuren durch 4 Vol. ausdrücken. Die schweflige Säure, Kohlensäure, das Wasser, die durch 2 Vol. ausgedrückt sind, geben Aether, die ebenfalls durch 2 Vol. ausgedrückt werden können.

Der Oxaläther aber entspricht 2 Vol. Die Oxalsäure $C_2 H_2 O_4$ muss daher auch 2 Vol. entsprechen, und wenn man gleiches Volumen (4 Volumen) für alle Körper annimmt, so wird die Oxalsäure $C_4 H_4 O_8$ und man hat in Folge dessen:

Oxaläther $C_4 Aeth_2 O_8 = 4$ Vol.
Oxalsäure $C_4 H_4 O_8 = 4$ Vol.
Neutr. oxalsaures Ammoniak $C_4 H_{10} N_2 O_8 = 4$ Vol.
Saures oxalsaures Ammoniak $C_4 H_{16} N_4 O_8 = 4$ Vol.
Oxaminsäure $C_4 H_6 N_2 O_6 = 4$ Vol.
Oxamsaures Ammoniak $C_4 H_{12} N_4 O_6 = 4$ Vol.
Oxamid $C_4 H_8 N_4 O_4 = 4$ Vol.
Schwefeloxamid $C_4 H_8 N_4 S_4 = 4$ Vol.
Cyan $C_4 N_4 = 4$ Vol.

Diese Körper kann man von einander ableiten. Einer der letzteren, den ich Schwefeloxamid nenne, ist die Verbindung, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyan entsteht, die man durch:

$$C_2 N_2 + H_4 S_2$$

darstellt. Diese Formel ist nicht richtig, denn das oxalsaure Ammoniak verwandelt sich unter dem Einflusse verschiedener Agentien in Oxamid und ferner in Cyan und Wasser, und umgekehrt können Cyan und Wasser Oxamid regeneriren. Der Schwefelwasserstoff muss sich als Analogon des Wassers wie dieses zum Cyan verhalten. Nun hat man:

$$C_4 N_4 + H_8 O_4 = C_4 H_8 N_4 O_4, \text{ Oxamid,}$$
$$C_4 N_4 + H_8 S_4 = C_4 H_8 N_4 S_4, \text{ Sulphoxamid.}$$

Ausserdem kann sich das Oxamid in Oxalsäure verwandeln, und eben so verhält es sich mit dem Sulphoxamid.

Drei Viertel der Verbindungen, welche in der zweiten Tabelle aufgezeichnet sind, bestätigen daher das Gesetz. Ich beschränke

mich indessen nicht hierauf, ich werde sogleich noch mehrere Beweise liefern.

Durch die Formeln suchen wir die Zahl der Atome auszudrücken, welche das Molecül eines zusammengesetzten Körpers relativ zur Anzahl der Atome, die in einen andern zusammengesetzten Körper eintreten, constituiren. So weiss man zwar nicht, ob das Molecül Salzsäure $H\,Cl$ oder $H_2\,Cl_2$ oder $H_4\,Cl_4$ enthält, aber man nimmt, wenn das Molecül Salpetersäure $H_2\,N_2\,O_6$ enthält, das der Salzsäure $= H_2\,Cl_2$, das des Cyans $= C_2\,N_2$, das der Blausäure $= C_2\,H_2\,N_2$, das des Chlors $= Cl_2$ etc. Auf gleiche Weise nehme ich an, dass, wenn die Molecüle der Salzsäure und Blausäure $H_2\,Cl_2$ und $C_2\,H_2\,N_2$ sind, die des Chlors und Cyans Cl_4 und $C_4\,N_4$ sein müssen. Folgendes sind die Beweise. Ich behaupte, dass nicht eine organische Verbindung existirt, auf welche man eine Reaction einwirken lassen kann, wenn man Cl_2 oder Cl_6 oder Cl_{10}, mit einem Worte, eine durch 4 untheilbare Zahl anwendet. In jedem Falle erscheint Cl_4, Cl_8, Cl_{12}, Cl_{16}, und wenn das Molecül des Chlors Cl_2 wäre, so müsste dieses auch in die Verbindung organischer Substanzen eintreten können.

Die folgenden Beispiele zeigen, dass das Molecül des freien Chlors allerdings Cl_4 ist, dass dieses aber die Hälfte seines Chlors gegen 2 oder 6 oder 10 At. eines andern Körpers austauschen kann, so, dass das Molecül der neuen Verbindung immer eine Summe von Wasserstoff- und Chloratomen enthält, die durch 4 theilbar ist.

	4 Vol.	+ n 4 V. =	4 Vol.	+ n 4 V.
Naphtalin	$C_{20}H_{16}$	$+ Cl_4$	$= C_{20}H_{16}Cl_4$	
Naphtalin	$C_{20}H_{16}$	$+ Cl_8$	$= C_{20}H_{16}Cl_8$	
Naphtalin	$C_{20}H_{16}$	$+ Br_4$	$= C_{20}H_{14}Br_2$	$+ H_2\,Br_2$
Naphtalin	$C_{20}H_{16}$	$+ Br_8$	$= C_{20}H_{12}Br_4$	$+ 2H_2\,Br_2$
Chlornaphtalin	$C_{40}H_{14}Cl_2$	$+ Cl_4$	$= C_{20}H_{12}Cl_4$	$+ H_2\,Cl_2$
Benzin	$C_{12}H_{12}$	$+ Cl_{12}$	$= C_{20}H_{12}Cl_{12}$	
Buttersäure	$C_8\,H_{16}$	$+ Cl_{16}$	$= C_8\,H_8\,Cl_8$	$+ 4H_2\,Cl_2$
Buttersäure	$C_8\,H_{16}$	$+ Cl_{24}$	$= C_8\,H_4\,Cl_{12}$	$+ 6H_2\,Cl_2$
Kohlenwasserstoff	$C_4\,H_8$	$+ Cl_4$	$= C_8\,H_8\,Cl_4$	
Kohlenwasserstoff	$C_4\,H_8\,Cl_4$	$+ Cl_4$	$= C_8\,H_2\,Cl_6$	$+ H_2\,Cl_2$
Kohlenwasserstoff	$C_4\,H_8$	$+ Cl_{20}$	$= C_4\,Cl_{12}$	$+ 4H_2\,Cl_2$.
Man hat also:	H_4	$+ Cl_4$	$= H_2\,Cl_2$	$+ Cl_2\,H_2$
	H_4	$+ C_4N_4$	$= H_2\,C_2\,N_2$	$+ C_2H_2N_2$.

Dieses führt dahin, anzunehmen, dass, wenn man das Chlor von einem Chlorür $Cl_2\,M$ trennt, sich zwei Atome Chlor mit zwei

andern Atomen vereinigen, um Cl_2 Cl_2 zu bilden, und dass dieses Molecül zu demselben Typus wie die Salzsäure gehört, und wenn man die Theorie der Cyanüre $Cy_2 + H_2$ annimmt, so würde man nach dieser Theorie gezwungen sein, das Cyan als $Cy_2 + Cy_2$ zu betrachten, was ohne jene Hypothese heissen würde $C_4\,N_4$. Eben so kann man das Kakodyl behandeln und es wird dieses auch für die Ansicht der Radicale passen; denn man hat:

4 Vol.	+ 4 Vol.	= 4 Vol.	+ 4 Vol.
H_4	$+ Cl_4$	$= H_2, Cl_2$	$+ Cl_2, H_2$
H_4	$+ C_4\,N_4$	$= H_2, C_2\,N_2$	$+ C_2\,N_2, H_2$
$C_8\,H_{24}\,As_4$	$+ Cl_4$	$= C_4\,H_{12}\,As_2, Cl_2$	$+ Cl_2, C_4\,H_{12}\,As_2$.

Eben so würde sich das Aethyl verhalten, wenn es existirte:

$$C_8\,H_{20} + Cl_4 = C_4\,H_{10}, Cl_2 + Cl_2, C_4\,H_{10}.$$

Auf diese Weise theilen sich die Molecüle des Wasserstoffs, der Metalle, des Kakodyls, des Cyans, des Chlors in zwei Partien, um sich mit einander zu verbinden. Es ist dieses eine wahre doppelte Zersetzung oder Substitution, welche hier stattfindet. Es giebt, ich wiederhole es, keine einzige sichere organische Verbindung, welche unter dem Einflusse einer durch 4 untheilbaren Zahl von Atomen eine Verbinflung einginge oder überhaupt reagirte.

Auch das Theïn, dessen Formel $C_8\,H_{10}\,N_4\,O_2$ nicht mit meiner Ansicht stimmt, ist kürzlich einer Untersuchung unterworfen und es hat sich sein Aequivalent $= C_{86}\,H_{20}\,N_8\,O_4$ ergeben. Seine Verbindungen mit Salzsäure und mit salpetersaurem Silber sind nämlich:

$$C_{16}\,H_{22}\,Cl_2\,N_8\,O_4$$

$$\text{und } C_{16}\,H_{20}\,N_{10}\,Ag_2\,O_{10}.$$

Es sind daher diese drei Verbindungen in die erste Tabelle zu übertragen.

Bringt man Benzil mit Kali zusammen, so erhält man benzilsaures Kali, eben so wie man aus dem Isatin Isatinsäure erhält. Die Benzilsäure

$$C_{28}\,H_{24}\,O_6$$

giebt für das Benzil die Formel:

$$C_{28}\,H_{20}\,O_4.$$

In einer zweiten Abhandlung werde ich auf das Alloxantin, den farblosen Indigo und das Isathyd zurückkommen, und ich werde die Frage über die schweflige Säure, Schwefelsäure, Koh-

lensäure, Oxalsäure u. s. w. unter einem andern Gesichtspuncte auffassen.

Man nimmt, weil das Aeq. der Salpetersäure $= N_2 H_2 O_6$ ist, das der Schwefelsäure $= SO_4 H_2$.

Hierbei versteht man unter Aeq. die Menge dieses Körpers, welche sich mit 1 Aeq. Kali verbindet. Man nimmt daher ohne Grund an, dass ein neutrales Salz nicht mehr als ein Atom dieser Base enthalten dürfe, während eine Menge von Verbindungen existiren, welche 1, 2, 3, 10 oder 20 Atome Kohlenstoff, Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten.

Die Definition des Aequivalentes beweist mir zwar, dass $N_2 H_2 O_6$ ein Aequivalent für $SH_2 O_4$ sind, aber sie zeigt mir in keiner Weise, dass das Molecül der Schwefelsäure nicht etwa $S_2 H_4 O_8$ oder $S_4 H_8 O_{16}$ ist, und wenn wir diese letztere Formel annehmen, so müssten wir sagen, dass man ein Molecül Schwefelsäure oder 4 Aequivalente anwenden müsse, um 1 Molecül oder 1 Aeq. salpetersaures Kali zu zersetzen.

Ausserdem kennen wir in der Phosphorsäure einbasische, zweibasische und dreibasische Säuren, und so gut wie die Phosphorsäure mehrbasisch ist, kann es auch die Schwefelsäure sein.

Es ist ein gemeinsames Maass zur Vergleichung nothwendig, und wenn man sich zuerst hierzu des Aequivalentes bediente, so muss man, wenn man allen Nutzen, der daraus der Wissenschaft erwuchs, anerkennt, zugestehen, dass in diesem Maasse viel Willkührliches liegt und dass es eben so schwer ist, das Aequivalent eines einfachen Körpers zu bestimmen, als das einer Säure. Ich erkenne sehr wohl an, dass 442 Theile Chlor sich mit 1000 Theilen Brom und 12,5 Wasserstoff verbinden. Wenn 2 Vol. Chlor oder 1 Aeq. 2 Vol. oder 1 Aeq. Brom aus Bromkalium austreiben, so entsteht allerdings ein Chlorid, welches dem frühern Bromid äquivalent ist; wenn 2 Vol. Chlor 2 Vol. Wasserstoff oder 1 Aeq. aus dem Cinchonin austreiben, so bildet sich allerdings ein chlorhaltiges Cinchonin, welches dem frühern Cinchonin äquivalent ist. Wenn aber das Kali 1 Aeq. Sauerstoff gegen 2 Vol. Chlor austauscht, so kann ich keineswegs in dem Chlorür ein Aeq. für das Oxyd erkennen, und eben so verhält es sich mit dem Weingeist, wenn derselbe 4 Vol. Wasserstoff oder 2 Aeq. gegen 2 Vol. oder 2 Aeq. Sauerstoff austauscht, denn in diesem Falle

kann die Essigsäure eben so nicht als ein Aeq. des Weingeistes betrachtet werden.

Wenn man hierbei einwirft, dass es nicht nöthig sei, dass zwischen dem angewandten Körper und dem Producte desselben eine Analogie Statt zu haben brauche, so muss ich fragen, warum man denn das Aeq. des Chlors nach dem Oxyde und nicht nach dem Hyperoxyde des Kaliums bestimmt? Es kann daher das Aequivalent nicht in allen Fällen als gemeinsames Maass, namentlich nicht für die mehrbasischen Säuren dienen.

Ich übergehe die Unmöglichkeit, das Aeq. z. B. der Borsäure oder der Kieselsäure zu bestimmen, die Schwierigkeiten, welche die sauren oder basischen Salze darbieten, die Widersprüche, welche in der Bestimmung der Neutralität eines Salzes existiren und die so gross sind, dass man ein sehr saures schwefelsaures Uranoxydsalz als ein basisches Salz betrachtet hat, dass man ein sehr saures Wismuthsalz ebenfalls als ein basisches betrachtete u. s. w.

Bedient man sich dagegen des Volumens als Vergleichungsmittel, so kommt man zu sehr interessanten Resultaten, deren einige indessen anfangs von den meisten Chemikern nicht werden angenommen werden.

Wenn man, um Brüche zu vermeiden, zwei Volumen für alle einfachen oder zusammengesetzten Verbindungen annimmt, so hat man die folgende Tabelle:

Sauerstoff O_2	= 2	Vol.
Wasserstoff H_2	= 2	„
Wasser H_2O	= 2	„
Hydrate HMO	= 2	„
Oxyde M_2O	= 2	„
Salzsäure ClH	= 2	„
Chlorüre ClM	= 2	„
Kohlensäure CO_2	= 2	„
Kohlensaure Salze CO_2M_2	= 2	„

aus welcher die Chlorüre einbasisch, die Oxyde und kohlensauren Salze aber als zweibasische Salze erscheinen.

Die kohlensauren Salze sind entweder, abgesehen von unserer Vorstellung, zweibasisch oder sie sind es nicht. Wir haben aber so eben gesehen, dass das Maass nach Volumen uns zu richtigen Folgerungen führte und dass die kohlensauren Salze Eigenschaften zweibasischer Salze besitzen.

Dasselbe Maass giebt die folgende Uebersicht:

Salzsäure $Cl\,H = 2$ Vol.
Chlorüre $Cl\,M$
Salzsaures Ammoniak $Cl_{\frac{1}{2}}\,N_{\frac{1}{2}}\,H_2$.

Es ist unmöglich, das Chlorkalium vom Chlorammonium zu trennen. Der Isomorphismus dieser beiden Salze erlaubt es uns nicht, ihnen die Zusammensetzung beizulegen, welche sich aus der Vergleichung der Volumen zu ergeben scheint.

Auch würden wir durch die Betrachtung der Volumen gezwungen sein, den Schwefel vom Sauerstoff zu trennen und in Folge dessen den Schwefelwasserstoff vom Schwefel.

Wenn man vom Isomorphismus und der specifischen Wärme ausgeht, so stösst man mitten unter den interessantesten Annäherungen auf Anomalien, welche uns nicht erlauben, uns mit Sicherheit auf dieselben zu stützen.

Wir glauben, dass, um die Partikeln, auf welche sich die chemischen Wirkungen erstrecken, zu ermitteln, sowohl das Volumen als die spec. Wärme, der Isomorphismus, die Reihen der Verbindungen dienen können, dass aber der Dimorphismus, die Spaltung und Verdichtung, welche die Körper erleiden, indem sie vom festen oder flüssigen in den gasförmigen Zustand übergehen, uns zuweilen irre leiten können. Diese Charaktere müssen einer dem andern untergeordnet werden; den ersten Rang lassen wir das Volumen einnehmen; so wie wir aber in der Naturgeschichte mitunter die Charaktere der ersten Ordnung denen der zweiten nachstellen, so müssen wir dieses auch in unserem Falle bisweilen gestatten.

Unsern Zweck aber, das Gewicht der Partikel zu ermitteln, glauben wir erreicht zu haben, wenn wir für jeden einfachen oder zusammengesetzten Körper zu einer Proportionalzahl gelangen, welche, wenn auch nicht in allen, aber doch in den meisten Fällen sich mit dem Volumen, der Gestalt, der spec. Wärme und dem spec. Volumen verträgt und die dazu die Reactionen und Formeln aller Körper auf die einfachste Weise darstellt. Der Isomorphismus und der Dimorphismus können allerdings in vielen Fällen dazu dienen, um die Anomalien in manchen Fällen zu erklären, wie zwischen Atom, Volumen und spec. Wärme des Schwefels und der wasserhaltigen Schwefelsäure.

Kehren wir indessen zu den Verbindungen der zweiten Ta-

belle zurück. Wie man gesehen hat, correspondiren alle der ersteren 2 Volumen; wir nehmen dasselbe Volumen für die zweite Tabelle an, mit Ausnahme des Hydrats der Schwefelsäure. So hat man:

Wasser	H_2O	=2Vol.	Methylenhydr.	C_2H_6O	=2Vol.
Schwefelwasserst.	H_3S	=2 „	Aetherenhydr.	$C_4H_{10}O$	=2 „
Schweflige Säure	SO_2	=2 „	Aethylsulphid	$C_4H_{10}O_3S$	=2 „
Schwefelsäure	SO_3	=2 „	Kohlensaures	$C_5H_{10}O_3$	=2 „
Schwefelsäurehydr.	SO_4H_2	=4 „	Oxalsaures	$C_6H_{10}O_4$	=2 „
Kohlensäure	CO_2	=2 „	Korksaures	$C_{12}H_{22}O_4$	=2 „

Wenn man die gewöhnlichen Formeln nimmt, so stösst man auf grosse Anomalien, denn während die der ersten Tabelle durch 4 Vol. dargestellt wurden, müssten diese durch 2 Vol. ausgedrückt werden.

Dieses würde aber nicht die einzige Anomalie sein, denn die meisten Formeln der zweiten Tabelle bieten uns unpaare Zahlen für den Kohlenstoff, für den Sauerstoff und den Schwefel dar, der Wasserstoff würde nur selten durch 4 theilbar sein und selten ist die Summe der Atome des Wasserstoffs und Stickstoffs eine durch 4 theilbare Zahl.

Nimmt man aber die Formeln so, wie sie in der ersten und zweiten Tabelle gegeben wurden, so verschwinden alle Anomalien, und man sieht ohne weiteres ein, weshalb die schweflige Säure, die Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Oxalsäure, Camphorsäure, Phtalsäure etc. uns Charaktere darbieten, welche sie so sehr von den übrigen Säuren unterscheiden.

Bei gleichem Volumen (Schwefelsäurehydrat ausgenommen)

1) verschwindet die Anomalie des Volumens und
2) die Anomalie der unpaaren Zahl der Atome des Kohlenstoffs, des Schwefels und des Sauerstoffs, eben so
3) die Anomalie der stickstoffhaltigen Verbindungen.

In sofern die so eben genannten Säuren zweibasisch werden, sieht man ein:

4) weshalb diese Säuren fast allein im Stande sind, saure Salze zu bilden;
5) weshalb sie fast allein eine grosse Anzahl von Doppelsalzen zu bilden im Stande sind, selbst mit den Metallen, die sich einander am meisten gleichen;
6) weshalb sie fast allein neutrale Salze bilden können, in welche zugleich 3, 4, 5 oder 6 verschiedene Metalle in allen

Verhältnissen eingetreten sind, so wie in den zahlreichen kohlensauren, schwefelsauren, phosphorsauren, arsenigsauren, arsensauren, borsauren und kieselsauren natürlichen Salzen;

7) weshalb diese Säuren die einzigen sind, welche bis jetzt zwei verschiedene Aether gegeben haben, neutrale und saure Aether, während man erklären kann, dass man niemals Chlorhydroweinsäure, Nitroweinsäure, Ameisenweinsäure, Essigweinsäure, Butterweinsäure, Benzoëweinsäure etc. erhalten wird;

8) weshalb die folgenden Säuren die einzigen sind, welche sich wasserfrei darstellen liessen: schweflige Säure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Weinsäure, Phtalsäure, Bernsteinsäure, Camphorsäure, Oenanthsäure, Milchsäure etc.;

9) weshalb die folgenden Säuren bis jetzt allein Amidsäuren gaben: Salphaminsäure, Carbaminsäure, Oxaminsäure, Phtalaminsäure, Camphoramsäure, Chloranilamsäure etc., und eben so, weshalb sie Anilidsäuren gaben.

Die Isatinsäure hat allerdings eine Amidsäure gegeben; wenn man aber ihre Zusammensetzung prüft, so sieht man, dass sie keineswegs den andern Amidsäuren entspricht. Die Oxaminsäure verhält sich zur Oxalsäure eben so wie die Isamsäure zu einer unbekannten zweibasischen Säure, welche eine andere Zusammensetzung hat als die Isatinsäure.

10) Weshalb diese Säuren Ammone: Carbammon, Sulphammon, Chloranilammon, Phtalammon etc. geben;

11) weshalb diese zweibasischen oder dreibasischen Säuren mehrere Amide geben: Oxamid und Cyan; drei Phosphamide: Succinamid und Succinimid, Camphoramid und Camphorimid etc.;

12) weshalb in 99 unter 100 Fällen die schwefligsauren, schwefelsauren, kohlensauren, oxalsauren Salze sich mit 1, 2, 3, 4, 5 etc. At. Wasser verbinden, während die Nitrate, Formiate, Acetate, Butyrate, Benzoate sich nur (die gewöhnlichen Formeln) mit 2, 4, 6, 8 At. Wasser u. s. w. verbinden;

13) weshalb, im Alaun, dem doppelt-kohlens. Kali und Natron und so vielen andern Doppelsalzen die Zahl der Wasseratome durch die Zahl der Säureatome theilbar ist, denn

$$SO_4K_2 + 3\,SO_4Al_2 + 24\,Aq$$
wird $SO_4\,(K\frac{1}{2}\,Al\frac{3}{4}) + 6\,Aq$,
und $CO_3K_2 + 2\,CO_3Na_2 + 18\,Aq$
wird $CO_3\,(K\frac{2}{3}\,Na\frac{4}{3}) + 6\,Aq$.

Würden aber im ersteren Falle 21, 22, 23, 25 etc. und im letzteren 1, 2, 4, 5, 7, 8 etc. Wasseratome vorhanden sein, so würde diese Reduction unmöglich sein.

Ich gebe indessen nicht viel auf diesen Punct, denn die Frage über den Wassergehalt verdiente in Bezug auf die meisten Salze aufgenommen zu werden.

Man könnte hier verschiedene Einwürfe machen, so z. B. dass ein saures essigsaures Kali, einige zweifach-ameisensaure Salze, eine wasserfreie unterchlorige Säure existiren u. s. w.; aber welchen Zusammenhang hat ein saures essigsaures Salz, welches nur in der concentrirten Essigsäure existirt und durch Wasser zerstört wird, mit den zahlreichen schwefligsauren, schwefelsauren, borsauren und oxalsauren Doppelsalzen oder sauren Salzen? Was die unterchlorige Säure anbetrifft, so führt uns ihr Volumen unmittelbar dahin, sie nicht als eine wasserfreie Säure, sondern wie eine der einchlorigen Essigsäure analoge Verbindung zu betrachten. Es ist eine unterchlorige Säure, in welcher ein Aeq. Wasserstoff durch ein Aeq. Chlor vertreten ist. Man hat:

Unterchlorige Säure		ClHO
Gechlorte	„	ClClO
Unterchlorigs. Salze		ClKO.

Die erstere tauscht H gegen K, um ein Salz zu bilden, die zweite tauscht Cl gegen K und lässt dasselbe Salz entstehen.

Endlich wiederhole ich, dass wir kein absolutes Maass haben, um die Molecüle der einfachen oder der zusammengesetzten Körper zu bestimmen. Hält man sich nicht bei einigen seltenen Fällen auf und betrachtet man die Gesammtmasse der Thatsachen, so sage man uns, ob man, nachdem man einen Blick auf die folgende Tabelle geworfen hat, ein Gleiches mit den einbasischen Säuren, wie der Salpetersäure, Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. thun kann.

	Wasserstoffsäure.	Schwefelwasserstoffsäure.	Schweflige Säure.	Schwefelsäure.	Kohlensäure.	Oxalsäure.	Camphorsäure.
Säure	O H H	S H H	SO_3 H H	SO_4 H H	CO_3 H H	C_2O_4 H H	$C_{10}H_{14}O_4$, H H
Saures Salz	O H K	S H K	SO_3 H K	SO_4 H K	CO_3 H K	C_2O_4 H K	$C_{10}H_{14}O_4$, H K
Neutrales Salz	O K K	S K K	SO_3 K K	SO_4 K K	CO_3 K K	C_2O_4 K K	$C_{10}H_{14}O_4$, K K
Doppelsalz	O K M	S K M	SO_3 K M	SO_4 K M	CO_3 K M	C_2O_4 K M	$C_{10}H_{14}O_4$, K M
Hybride	O $K\frac{1}{2}$ $Al\frac{3}{2}$	S $(Cu Fe Zn)_2$	„	SO_4 $(Cu N F)_2$	CO_3 $(Cu Mg F)_2$	C_2O_4 $K\frac{1}{2}$ $M\frac{3}{2}$	„
Weinsäuren	O Aeth H	S Aeth H	SO_3 Aeth H	SO_4 Aeth H	CO_3 Aeth H	C_2O_4 Aeth H	$C_{10}H_{14}O_4$, Aeth H
Salze	O Aeth K	S Aeth K	SO_3 Aeth K	SO_4 Aeth K	CO_3 Aeth K	C_2O_4 Aeth K	$C_{10}H_{14}O_4$, Aeth K
Aether	O Aeth Aeth	S Aeth Aeth	SO_3 Aeth Aeth	SO_4 Aeth Aeth	CO_3 Aeth Aeth	C_2O_3 Aeth Aeth	$C_{10}H_{14}O_4$, Aeth Aeth
Anhydride	„	„	SO_2	SO_3	CO_2	„	$C_{10}H_{14}O_3$
Amidsäuren	„	„	SO_2H_3N	SO_3H_3N	CO_2H_3N	$C_2O_3H_3N$	$C_{14}H_{14}O_3A_3N$
Ammone	„	„	$SO_2H_6N_2$	$SO_3H_6N_2$	$CO_2H_6N_2$	$C_2O_3H_6N_2$	$C_{14}H_{14}O_3H_6N_2$
Anilone	„	„	„	SO_3An_2	CO_2An_2	$C_2O_3An_2$	„

Die so eben entwickelten Argumente scheinen mir zur Genüge zu beweisen, dass die Verbindungen der zweiten Tabelle in der ersten aufgenommen werden können und dass, in Ermangelung aller übrigen Charaktere, mich hierzu allein das Volumen berechtigte. Ich werde in einer zweiten Abhandlung zeigen, dass alle Verbindungen der dritten Tabelle durch unrichtige Formeln dargestellt sind. Die folgenden Betrachtungen ergeben sich aus dieser Abhandlung.

Ich theile die Körper ein in:

Monaside	und	Dyodide.	Monaside	und	Dyodide.
O Ca Si		H H N	Te		J Bo
S		Metalle Cl P			Fl
Se		Br As			

Die verticalen Columnen enthalten die Körper, die unter einander äquivalent sind. Eine jede dieser verticalen Columnen mit äquivalenten Körpern kann sich in isomorphe Gruppen theilen etc.

Nach meiner Ansicht können die organischen Verbindungen jede beliebige Zahl von Atomen aller einfachen Körper enthalten, nur muss die Summe derselben bei den Dyodiden paar sein.

Um indessen den Sinn der paaren Zahl besser zu verstehen und da wir die zusammengesetzten Körper durch 2 Vol. dargestellt haben, so ist:

Sauerstoff	O_2	= 200
Wasserstoff	H_2	= 12,5
Chlor	Cl_2	= 442
Salzsäure	$H\,Cl$	
Kohlensäure	$C\,O_2$	
Wasser	$H_2\,O$.	

Das Molecül des Wasserstoffs, des Chlors, so wie das aller Dyodide ist durch zwei Atome, die eine homogene Verbindung (HH), (Cl Cl), (MM) etc. bilden, bestimmt. Diese homogenen Verbindungen können, wenn sie mit einander in Berührung kommen, sich durch Wechselzersetzung verbinden oder substituiren und so heterogene Verbindungen bilden:

$$HH + Cl\,Cl = H\,Cl + Cl\,H,$$
$$MM + Cl\,Cl = M\,Cl + Cl\,M.$$

Was die Molecüle der Monaside anbetrifft, so können sie sich ebenfalls in zwei Theile spalten, aber die eine Hälfte bedarf nicht einer complementären andern Hälfte, um eine Verbindung einzugehen.

Diese Hälfte kann sich vereinigen, sei es mit einem ganzen Dyodid:

$$(HH) + (HH) + (O\,O) = (HH)\,O + (HH)\,O,$$

oder einem ganzen Monasid:

$$(CC) + (CC) + (O\,O) = (CC)\,O + (CC)\,O,$$

oder mit der Hälfte eines Monasides:

$$(CC) + (O\,O) = (CO) + (CO).$$

Wenn man, statt ein Volumen für einige Körper und zwei für andere zu nehmen und 4 für noch andere, wie man es gewöhnlich thut, oder wenn man, statt nach Gerhardt 1 Vol. für die einfachen und 2 Vol. für die zusammengesetzten zu nehmen, alle Körper durch 1 Vol. darstellt, so erhält man eine noch regel-

mässigere Bezeichnungsweise, die, mit unserer Idee vereinigt, es erlaubt, alle Körper durch Formeln ohne Brüche darzustellen.

Wir werden annehmen, dass ein jedes Molecül der einfachen Körper mindestens in zwei Theile spaltbar ist, die man Atome nennen kann; diese Molecüle können sich nur durch Verbindungen spalten. Man hat dann:

	1 Molecül		
Sauerstoff	O_2	200,0	= 1 Vol.
Wasserstoff	H_2	12,5	= 1 „
Wasser	H_2O	112,5	= 1 „
Salzsäure	HCl	227,0	= 1 „

d. h. ein jeder Buchstabe, O, H, Cl, stellt ein halbes Volumen oder halbes Molecül oder 1 Atom dar. Die Formel aller Körper zeigt dann unmittelbar die Condensation an. Die sehr seltenen anomalen Verbindungen, die man findet, muss man so darstellen:

$$\text{Ammoniakchlorhydrat}\ \frac{CH_4N}{2},$$

indem man dadurch anzeigt, dass das Molecül CH_4N ist, dass es sich aber unter dem Einflusse der Wärme in zwei gespalten hat, indem es Gasgestalt annahm.

In jedem Falle sieht man, dass ich Gerhardt's Bezeichnungsweise nicht ändere.

Das Atom Gerhardt's bezeichnet die kleinste Menge eines Körpers, die in einer Verbindung existiren kann.

Mein Molecül bezeichnet die kleinste Menge eines einfachen Körpers, die man anwenden muss, um eine Verbindung herzustellen, eine Quantität, die durch den Act der Verbindung selbst in zwei Theile gespalten wird. Auf solche Weise kann Cl in eine Verbindung eintreten; um diese aber einzuleiten, bedarf man Cl_2.

Ich nehme daher mit Ampère eine doppelte Zersetzung des Chlors durch den Wasserstoff, die Theilbarkeit der Atome an, ich lasse selbst für die Hybride eine Theilbarkeit von unbestimmter Grenze zu.

Aus meinen Propositionen kann man eine ganz besondere Folgerung ziehen. Gerhardt hat bemerkt, dass die Salpetersäure und Chloressigsäure unmöglich Wasser enthalten können, weil ihre Formeln dann sein würden:

$$NHO_3,\ C_2HCl_3O_2\ \text{und}\ H_2O.$$

Auch würde man nicht weiter damit kommen, wenn man die gewöhnlichen Formeln: $N_2 O_5 + H_2 O$ und $C_4 H_2 Cl_6 O_3 + H_2 O$ nähme, denn man müsste dann das Wasser durch $H_4 O_2$ darstellen.

Ich glaube noch weiter gehen zu können und behaupte, dass nicht allein der Wasserstoff nicht mit dem Sauerstoff in der Salpetersäure verbunden sein kann, sondern dass dieser dem Stickstoff complementär und mit diesem verbunden ist. Die folgende Tabelle zeigt einige Anordnungen der Atome nach dieser Betrachtungsweise.

Ich nehme 1 Volumen und es stellt dieses für die einfachen Körper 1 Molecül oder 2 Atome dar.

		Vol.
Sauerstoff	(O O) =	1
Wasserstoff	(HH) =	1
Chlor	(Cl Cl) =	1
Wasser	(HH) O =	1
Salzsäure	(Cl H) =	1
Unterchlorige Säure	(Cl H) O =	1
Chlorige Säure	$(Cl H) O_2$ =	1
Chlorsäure	$(Cl H) O_3$ =	1
Ueberchlorsäure	$(Cl H) O_4$ =	1
Phosphorwasserstoff	(PH) (HH) =	1
Unterphosphorigs. Salze	$(PH) (HM) O_2$ =	1
Phosphorigsaure Salze	$(PH) (MM) O_3$ =	1
Phosphorsaure Salze	$(PM) (MM) O_4$ =	1
Essigsäure	$C_2 (HH) (HH) O_2$ =	1
Gechlorte Säure	$C_2 (HH) (H Cl) O_2$ =	1
Zweichlorige Säure	$C_2 (HH) (Cl Cl) O_2$ =	1
Dreichlorige Säure	$C_2 (H Cl) (Cl Cl) O_2$ =	1

Diese Vereinigung der Atome gestattet uns vielleicht, uns Rechenschaft zu geben über die Affinität, welche Körper im Ausscheidungszustand haben. Wenn man zwei freie Molecüle Brom und Wasserstoff, BB' und HH', mit einander in Berührung bringt, so ist die Affinität B zu B' und H zu H' vielleicht genügend, um sich der Verbindung von B und B' mit H und H' zu widersetzen; hat man aber nur B und H mit einander in Berührung gebracht, so können sie sich, wenn sie keine Affinität aufzuheben haben, leicht mit einander verbinden. Dieses tritt z. B. ein, wenn man Wasserstoff als Salzsäure durch ein Metall entwickelt, denn man hat: HCl + M = ClM + H, welches das Bestreben hat, sich mit Brom oder einem andern At. Wasserstoff zu einem binären Molecül zu vereinigen.

IX.

Einige Beobachtungen über Krystallbildung.

Von

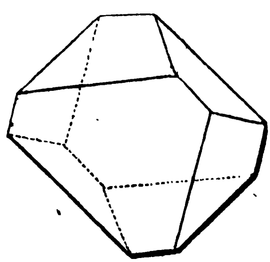
Dr. W. Knop.

Der Vorwurf zu geringer Aufmerksamkeit auf die Krystallisationserscheinungen hat die Chemiker schon oft getroffen. So wenig es indessen bei Lösung bestimmter chemischer Aufgaben möglich sein wird, die oft so geringen Mengen der Substanzen zugleich zur Herstellung gut gebildeter Krystalle zu verwenden, so richtig ist es gewiss, dass man in den Laboratorien beiläufig Beobachtungen zu machen Gelegenheit hat, welche gesammelt zu werden verdienen. So beziehen sich denn auch die folgenden Mittheilungen auf Beobachtungen an Alaunkrystallen, die, um sie regelmässig zu erhalten, täglich im Verlaufe eines ganzen Jahres, auf einer Glasplatte in der Mutterlauge ruhend, umgelegt wurden. Ich bemerke absichtlich die Dauer der Zeit, indem von so mannigfaltigen Bedingungen abhängige Erscheinungen oft erst dann mit Sicherheit beurtheilt werden können, wenn man sie als Resultate der Einwirkung der verschiedensten Temperaturen, der Concentration u. s. w. betrachtet hat. Die Länge der erforderlichen Zeit allein wird daher stets eine Unvollständigkeit der nöthigen Beobachtungen eines Einzelnen bedingen und es unmöglich machen, ähnliche Prüfungen über so viele Substanzen anzustellen, als nöthig ist, wenn sich daraus ein Nutzen für die Krystallographie ergeben soll. Das Urtheil Naumann's, dessen Belehrung ich in manchen Puncten benutzte, dass durch gehörig erweiterte derartige Beobachtungen sich in der That mancher Aufschluss für die Krystallographie erwarten lasse, veranlasst mich, das Nachfolgende zu veröffentlichen.

Die Krystalle, welche beobachtet wurden, ruhten auf einer Glasplatte, die auf den Boden eines mit ganz gesättigter oder durch geringe Temperaturerhöhung etwas übersättigter Lauge gefüllten Gefässes gelegt war. Bei dieser bekannten Behandlungsweise ist es eine sich stets wiederholende Erscheinung, dass diejenige Octaëderfläche, mit welcher der Krystall auf der unterge-

legten Glasplatte aufliegt, die also nicht mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, an Flächeninhalt wächst, mit ihr zugleich aber auch die ihr parallele freie Fläche ziemlich gleichen Schritt hält. Nimmt man die Unterlage horizontal, so sind es also die beiden horizontalen Flächen des darauf ruhenden Octaëders, welche an Fläche zunehmen, während die übrigen 6 geneigten Seitenflächen kleiner bleiben. Oder, was dasselbe ist, man beobachtet, dass, während die aufliegende, nicht mit der Flüssigkeit in Berührung kommende Fläche verhindert ist, feste Massentheilchen aus derselben anzuziehen, auch die ihr parallele freie Fläche nur in geringem Maasse feste Massentheilchen aus der Flüssigkeit aufnimmt, dass aber die übrigen 6 Octaëderflächen durchaus vorherrschend Masse anziehen, so dass der Krystall mithin in jedem horizontal genommenen Durchmesser wächst, während er in verticaler Richtung nur wenig zunimmt. Auf solche Weise bleiben die beiden horizontalen Flächen dem Mittelpuncte näher gerückt und schneiden die 6 übrigen, vom Mittelpuncte weiter abgerückten Flächen in 6 Linien, so dass die bekannten sechsseitigen Tafeln (Fig. 1) entstehen, deren Seitenbegrenzungen dieselben von denen des monotrimetrischen Systems durch die Winkel der Seitenflächen mit einer der horizontalen von abwechselnd 109° 28′ und 70° 32′ unterscheiden.

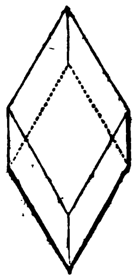
Fig. 1.



Legt man solche Krystalle später auf eine dieser kleineren Seitenflächen, so rückt auch die ihr parallele Fläche nur wenig vom Mittelpuncte fort, während alle übrigen Flächen durch Anziehung fester Massentheilchen von demselben fortrücken. Es ist bekannt, dass sich hierauf die Erzeugung der regelmässigen Octaëder gründet.

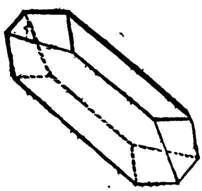
Die sechsseitige Tafel ist also durch Mangel an Anziehung der Masse in der Richtung derjenigen Axe entstanden, welche man durch die Mittelpuncte der beiden horizontal liegenden Flächen des auf einer derselben liegenden regulären Octaëders ziehen kann. Nimmt man nun ferner zwei der Seitenflächen als auf irgend eine Weise, Massentheilchen anziehen zu können, ver-

Fig. 2.



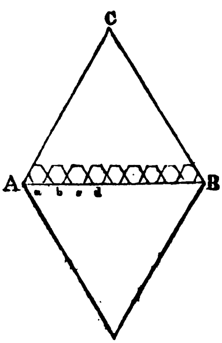
hindert an, und in Folge dessen auch eben so die diesen beiden parallelen Flächen, so werden von den 6 seitlich begrenzenden Flächen des Octaëders 2 fortfahren, Massentheilchen anzuziehen, und vom Mittelpuncte weiter fortrücken, während der Flächeninhalt der 4 nicht fortrückenden so weit zunimmt, dass die Seiten nur noch von diesen 4 Flächen begrenzt sind und der Körper selbst ein in einer Richtung zur Tafel verkürztes Rhomboëder darstellt, wie Fig. 2.

Fig. 3.



Man sieht leicht, wie aus Fig. 1 durch ungleiches Weiterrücken je zweier parallelen Flächen das verzerrte Octaëder (Fig. 3) entsteht.

Fig. 4.

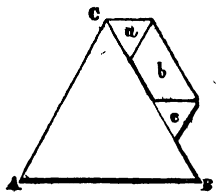


Diese verzerrten Figuren des Octaëders begrenzen nun beim Alaun und Chromalaun nicht allein die ersten, durch äussere Hindernisse bedingten Individuen, sondern es wächst überhaupt ein jedes Individuum selbst wiederum durch solche auf den Flächen desselben sich ausbildende Körper fort. Ist z. B. in Fig. 4 *ABC* eine Fläche eines schon regelmässig erhaltenen Octaëders, so sieht man bald an den Rändern sich die verzerrten Octaëder (Fig. 1) ausbilden und in einer gewissen Regelmässigkeit aneinander reihen. Diese verzerrten Octaëder setzen sich an die Ränder einer Fläche so an, dass diejenigen Seitenflächen, wie z. B. *a*, *b*, *c*, *d*, sich an eine Kante, z. B. *AB*, anschliessen, welche mit der zweiten, diese Kante bildenden Fläche dadurch parallel zu liegen kommen und nun gewissermaassen Fortsetzung derselben werden. Da dieses Ansetzen nun auf beiden Flächen, die in irgend einer Kante zusammenstossen, zugleich stattfinden kann, so findet man mitunter statt der scharfen Kanten eine Furche, gebildet gleichsam durch den Durchschnitt der durch diese Segmente über die Kante hinaus fortgesetzten Flächen. Sie bildet den Scheitelwinkel des Neigungswinkels zweier Flächen an den Kanten von 109° 28′ und kann also durch hineingelegte Octaëder erfüllt

werden. Bei sehr langsamem Wachsthum findet diese Ausfüllung sogleich statt.

Die Fläche *a* in Fig. 5 des angesetzten Octaëdersegmentes bildet daher an der Spitze der Fläche, die als Linie *CB* erscheint, mit derselben den spitzen Winkel von 70° 32′, und ihr Durchschnitt mit derselben Fläche ist mit der in *B* anfangenden, rechtwinklig durch die Ebene des Papiers gehenden Grundkante parallel.

Fig. 5.

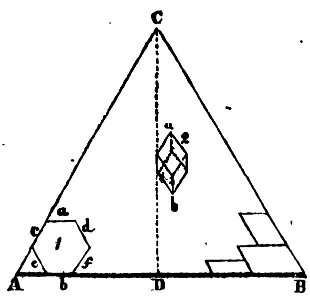


Das Ansetzen dieser Krystallsegmente beginnt nun im Allgemeinen von den Kanten aus. Allein nach einiger Zeit ist die Ablagerung auf einer Fläche stets von einer gewissen Kante her entschieden vorherrschend geworden. Man sieht ferner, dass schon grössere Segmente, die an der Oberfläche sich durch Verdampfen der Flüssigkeit ausgeschieden haben und zuweilen auf die obere horizontale Fläche fallen, ohne im geringsten die Ordnung auf dieser Fläche zu stören, anwachsen, sobald die Kanten des aufgefallenen Segmentes denen der bereits angesetzten Segmente, oder, was dasselbe ist, den Seitenkanten des Dreiecks parallel zu liegen kommen. Fällt dagegen das Segment so, dass seine Kanten denen der bereits auf den Flächen ausgebildeten Segmente nicht parallel sind, so wächst dasselbe für sich fort und bildet einen regellos angewachsenen Krystall. Solche Krystalle kann man wiederholt abfeilen oder ausbrechen, und wenn man den Krystall wieder in die Lauge legt, so bilden sich die ausgebrochenen Stellen wieder aus und man hat Mühe, durch Anwendung von mehr gesättigten Laugen und somit durch Absatz grösserer Krystallsegmente auf die ganze Fläche eine solche Anlage zu überdecken, mit anderen Worten, es ist die Tendenz eines solchen Krystallsegmentes, unabhängig von dem, auf welchem es sitzt, sich auszubilden, nicht zu verkennen. Fällt dagegen ein solches Segment in der Weise, dass seine Kanten denen des Krystalls, an welchen es sich ansetzt, symmetrisch bleiben, aber zugleich so, dass die Richtung, in welcher sich das Segment vorzugsweise ausbildet, mit derjenigen, welche auf der Fläche vorherrscht, nicht parallel zu liegen kommt, so entstehen Zwillingskrystalle.

Die Beobachtung der Gestaltung solcher Segmente, welche sich regelmässig auf eine Fläche ablagern, bietet unmittelbar fol-

gende Erscheinungen dar. Die grössere oder geringere Deutlichkeit der Segmente hängt im Allgemeinen von der Schnelligkeit, mit welcher die Lauge die Krystalle ausscheidet, ab. Geht dieses rascher, so erkennt man gewöhnlich diese Ausbildungen leichter, indessen findet man häufig bei ganz freiwilliger Verdunstung und täglicher Beobachtung der Flächen mit der Loupe manche Erscheinungen viel deutlicher. Die Segmente nehmen im Allgemeinen jede beliebige Grösse und Verzerrung an, vorherrschend aber setzen sie sich in einer auf eine bestimmte Kante der sie anziehenden Fläche rechtwinklig gerichteten Lage an. Die Segmente nehmen unter einander in den meisten Fällen eine einigermaassen gleiche Grösse an und bilden sich selbst in jener Richtung, in welcher sie sich vorherrschend auf die anziehende Fläche setzen, vorzugsweise aus, so dass also zwei einander und mit einer Kante des anziehenden Dreiecks parallele Flächen eines solchen Segments vorherrschend von ihrem Mittelpuncte fortrücken, während die übrigen vier zurückbleiben und in dem Maasse an Fläche vergrössert werden, dass die rhomboëdrische Tafel (Fig. 2) entsteht. Ist z. B. die vorherrschende Richtung, in welcher sich die Segmente auf die Fläche *ABC* in Fig. 6 absetzen, die Richtung *CD*, während die ähnlichen von *CB* aus nach *A* und die von *CA* aus nach *B* hin zurückbleiben, so rücken auch die Flächen eines Segmentes 1 *a* und *b* vorherrschend von ihrem Mittelpuncte fort, bis sie von den an *c*, *f*, *d* und *e* liegenden 4 Flächen ganz verdrängt sind, so dass sich statt der Seitenflächen *a* und *b* am Segment 1 scharfe Kanten, die Durchschnittslinien der Flächen *c* und *d* für *a* und der *e* und *f* für *b* gebildet haben. Es entsteht so das rhomboëdrische Segment 2, dessen auf die an *a* und *b* liegenden spitzen Winkel gerichtete Kanten rechtwinklig auf der Seite *AB* stehen.

Fig. 6.



Am äussersten Rande erkennt man diese Ausbildungsweise meistens noch nicht, man sieht die Segmente vielmehr die Gestalten annehmen, welche erforderlich sind, um die Figur zu schliessen, und die Rhomboëder legen sich häufig am Rande wie

bei *B* an, indem sie dem die Ecke ausfüllenden parallel sich anreihen.

Fig. 7 *a.*

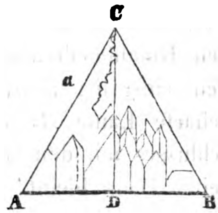
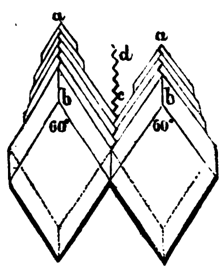
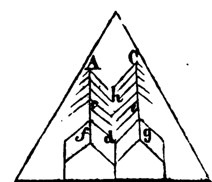


Fig. 8.



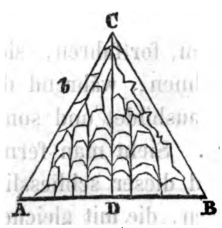
Diese vorherrschend eintretende Richtung der Rhomboëder oder der sich diesen nähernden sechsseitigen Segmente veranlasst die in Fig. 7 angedeutete Zeichnung. Die vorherrschende Richtung, in welcher sich hier die Segmente ablagern, ist rechtwinklig auf die Seite *AB*. Betrachtet man aber die zickzackförmig neben einander stehenden Rhomboëder, so findet man, dass, wenn z. B. Fig. 8 zwei neben einander liegende Rhomboëder andeutet, die Kanten *ab* unverhältnissmässig zur Dicke der Tafeln verlängert erscheinen. Die ersten Massentheilchen müssen sich auf die Fläche *ABC* selbst ansetzen, welche fortfährt, Massentheilchen anzuziehen, während die erste dünne Lage der Rhomboëder (Fig. 7 und 8) in ihrer Höhe schichtenweise zunimmt; in der vorherrschenden Richtung *CD* werden diese ersten Rhomboëderlamellen fortfahren, sich nach der vorherrschenden Richtung auszudehnen, während die zweite Schicht, die sich auf sie lagert, sich ausbildet und somit etwas zurückgeschoben erscheint und so fort. Sieht man ferner auf den Zwischenraum *aca* in Fig. 8, so wird dieser schliesslich durch Massentheilchen ausgefüllt werden müssen, die mit gleichem Rechte dem Rhomboëder rechts wie links gehören, und es muss endlich eine Linie *dc* einen sehr kleinen Zwischenraum andeuten, welcher schliesslich nicht mehr erfüllt wird. So sieht man denn auch sehr oft deutlich in der Spitze *c* noch einen feinen Schnitt sich rechtwinklig auf die Seite hin, auf welcher die vorherrschende Richtung des Wachsthums rechtwinklig ist, fortsetzen, so wie dieses die in Fig. 7 auf *AB* ausgezogenen Linien andeuten. Sind in Fig. 9 die Flächen an *fdg* die Begrenzungen der untersten Rhomboëderlamellen und deutet die Linie *cA* und *eC* die Fort-

Fig. 9.



setzung der vorauseilenden Kanten *cf* und *eg* an, so geschieht die Ausfüllung des Raumes *AcdeC* häufig so, dass an zwei aneinander grenzende, den beiden verschiedenen Individuen angehörige Seiten *cd* und *de* die Ablagerung sich anschliesst. Die eingelagerten Theilchen sind dann beiderseits von den vorauseilenden Rhomboëderkanten *cA* und *eC* begrenzt und zeigen oben den einspringenden Winkel *AkC*. In diesem Falle kann die scharfe Kante *Ac* und *eC* Ursache eines unvollkommenen Anschlusses mit den Ablagerungen links von *cA* und rechts von *eC* sein. Dann bleibt über der auslaufenden Kante *cA* und *eC* eine feine Spalte, die als Linie sichtbar ist oder wenigstens bei Wiederauflösung des Krystalls zuerst angegriffen wird und wie die vorigen rechtwinklig auf der Kante *DE* steht, von der der Wachsthum ausgeht. Auch sieht man, wenn man fertige Krystalle längere Zeit aufbewahrt hat, wo sie durch Ausdehnung und Zusammenziehung durch Temperaturwechsel Sprünge bekommen, diese Figuren häufig dadurch bezeichnet. Diese Erscheinung ist es besonders, welche Aufmerksamkeit zu verdienen scheint, indem sie die umgekehrte von derjenigen ist, welche ich nun sogleich beschreiben werde und welche überhaupt die Veranlassung gab, diese Beobachtungen zusammenzustellen. Es werden indessen auch häufig diese Rhomboëder nicht so scharf ausgebildet, sondern es bleibt mehr die sechsseitige Tafel, die sich dann in der Zeichnung Fig. 7b darstellt, wo die Hauptrichtung von *D* nach *C* geht.

Fig. 7 b.



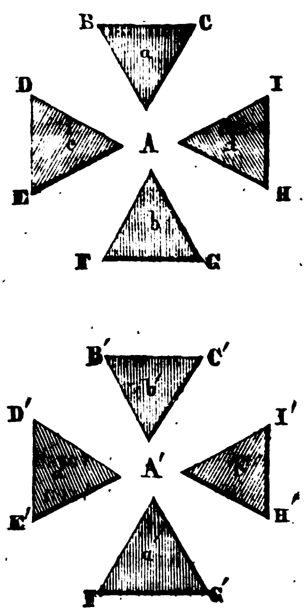
Als nämlich während der Zeit, dass Chromalaunkrystalle in einer freiwillig verdunstenden Lauge lagen, die Temperatur stieg und der Krystall, der ganz glatte Flächen hatte, in geringem Grade wieder aufgelöst wurde, zeigte sich auf seinen Flächen ein ganz bestimmtes System von deutlichen Reifen.

Bei öfterer Wiederholung dieses Falles zeigte sich auch stets dieses System wieder und zwar sowohl beim Kali-Thonerdealaun als beim Chromalaun.

Stellen nämlich Fig. 10 (s. folg. Seite) *a*, *b*, *c*, *d* die Flächen der oberen Octaëderpyramide und die *a′ b′ c′ d′* die der unteren dar, wenn man von den durch die Ecken gezogenen Axen die Axe *A A′* vertical gestellt hat, so gehen die Reifen auf der ver-

ticalen Zone $a\,b$, $a'\,b'$ gleichartig, in der Richtung der verticalen Axe und rechtwinklig gegen die Grundkanten $F\,G$ oder $F'\,G'$ und $B\,C$ oder $B'\,C'$. In der zweiten verticalen Zone $c\,d$, $d'\,c'$ hingegen zeigt sich etwas ganz Anderes. Sieht man auf die Flächen $b\,a'$ als Vorderseite der ersteren Zone, so gehen die Reifen in der oberen Krystallhälfte in den Flächen links und rechts c und d gleichartig von der linken und rechten Ecke der vorderen Grundkante aus rechtwinklig auf die ihr gegenüber liegende Dreieckseite, so von H aus auf $A\,I$ und von E aus auf $D\,A$. In der unteren Krystallhälfte dagegen umgekehrt von den beiden hinteren Grundkanteneeken I' und D' aus über die Seitenflächen rechts und links der unteren Octaëderpyramide auf die Seiten $A'\,H'$ und $E'\,A'$.

Fig. 10.



Ausser diesen Reifen sieht man häufig auch noch Andeutungen solcher, die mit den drei Seiten der Flächen selbst parallel laufen; sie entsprechen den 6 zu zwei parallelen Kanten der sechsseitigen Segmente, indessen sind diese stets schwächer. Die Wiederauflösung aber muss die Theilchen, die sich auf eine Fläche abgesetzt haben, da am schnellsten angreifen, wo beim Wachsen des Krystalls scharfe Kanten oder kleine Zwischenräume geblieben sind, und es müssen diese Reifungen mit der Ablagerung der Krystallsegmente auf den Flächen im Zusammenhange stehen. Ich muss ferner hinzufügen, dass man, wenn man z. B. wechselnde Lagen von Chromalaun und gewöhnlichem Alaun so übereinander krystallisiren lässt, dass die anfangs durchsichtigen Schichten, welche sich absetzen, die Beobachtung erlauben, häufig die Reifen der unteren Schicht unter denen der oberen bemerkt. Man sieht dann in beiden Schichten dasselbe System, aber bei Vergleichung der beiden Systeme das eine gegen das andere durchgehends anders gerichtet. Hierbei muss aber bemerkt wer-

den, dass die Krystalle immer nach Verlauf einiger Tage oder täglich auf eine andere Fläche gelegt worden.

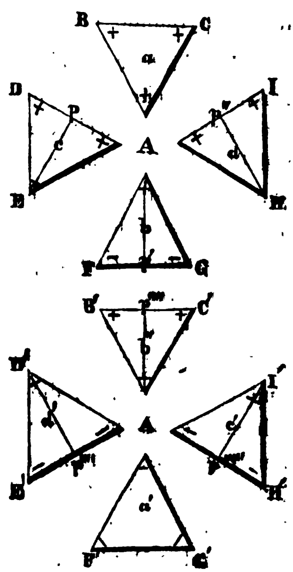
Wie man nun auch suchen mag, diese Reifungen aus der Anordnung gewisser Flächen der sich ansetzenden Segmente zu erklären, so muss es immer unmöglich bleiben, hierin allein eine Ursache zu finden. Denn eine jede Kante hat bei Krystallen des isometrischen Systems gleichen Werth, und es müssen die Reifungen sich gegen alle drei Kanten durchaus gleichartig zeigen.

Man ist gezwungen, äussere Einflüsse mit in Rechnung zu ziehen, und ich kann nicht umhin, in Folgendem eine Vorstellung zu geben, die wenigstens so nahe liegt, dass man sie nicht übergehen kann. Indessen muss ich mich davor verwahren, damit behaupten zu wollen, dass sie so unmittelbar als Erklärung dienen könne. Sie kann aber geprüft werden, vielleicht Anfang solcher Beobachtungen sein, welche dann auf den rechten Weg führen. Ich lege versuchsweise die Hypothese unter, dass die Polarität gewisser Axen des Krystalls entweder zugleich richtend und anziehend, oder wenigstens richtend neben der Anziehung der Masse des Krystalls auf die in der Flüssigkeit sich ausscheidenden Atome derselben Gestalt wirken.

Manche Krystalle des regulären Systems, z. B. der Boracit, zeigt in den 4 Axen, die durch die Mittelpuncte zweier parallelen Dreiecke gezogen werden können, elektrische Polarität. Nimmt man nun einmal eine dieser elektrischen Axen hinweg, d. h. denkt man durch irgend einen äussern Einfluss die Polarität in der Richtung einer dieser Axen aufgehoben, und zieht man nun vom Mittelpuncte des Krystalls aus die drei Hauptaxen durch die 6 Ecken des Octaëders, zugleich aber auch symmetrisch 3 Axen durch die Mittelpuncte je zweier paralleler Dreiecke, so dass die vierte Axe, z. B. die vom Mittelpunct *a* nach dem *a'* gehende, hinweggelassen ist, und projicirt man jede dieser 3 auf die Mittelpuncte der Flächen gerichteten elektrischen Axen, oder vielmehr ihrer 6 Halbaxen, jedesmal in der körperlichen Ecke, aus welcher sie austritt, auf die Kanten derselben, d. h. auf die 3 halben Hauptaxen, und summirt man an jeder der 6 Ecken nachher die sich hieraus ergebenden + und — Zeichen, indem man durch die Länge einer jeden Halbaxe vom Mittelpuncte an in einer Richtung eine gewisse Quantität + Polarität, in der entgegengesetzten aber — Polarität ausgedrückt denkt, so erhält man nach Auf-

hebung eines + gegen ein — entgegengesetzt polare Hauptaxen. Schreibt man nun in jeden der 4 an einem Ende einer Hauptaxe zusammenstossenden Winkel der Dreiecke die an diesem Ende der Hauptaxe thätig gedachte Polarität, so erhält man die Vertheilung, wie sie Figur 11 zeigt.

Fig. 11.



Denkt man sich nun diese Polarität auf eine an einem Ende positiv, am andern negativ polare Linie, die über einem Dreieck horizontal frei schwebt, richtend wirkend, so fällt diese Richtung:

Im Dreieck: *ADE* zwisch. —*E* u. d. result. aus +*D* u. +*A* od: *p*
„ „ *AFG* „ +*A* „ „ „ „ —*F* „ —*G* „ *p′*
„ „ *AIH* „ —*H* „ „ „ „ +*A* „ +*I* „ *p″*
„ „ *A′D′E′* „ +*D′* „ „ „ „ —*E* „ —*A′* „ *p‴*
„ „ *A′B′C′* „ —*A′* „ „ „ „ +*B′* „ +*C′* „ *p''''*
„ „ *A′I′H′* „ +*I′* „ „ „ „ —*A′* „ —*H′* „ *p'''''*.

Die Flächen *ABC* und *AF′G′*, durch deren Flächenmittelpunct *a* und *a′* die unthätig genommene Axe geht, bleiben vor den anderen ausgezeichnet; die eine ist in allen Ecken +, die andere in allen —, und wird somit jene polare Linie gar nicht richten und anziehen. Es ist aber zugleich zu bemerken, dass gegen alle drei Seiten jedes dieser beiden Dreiecke die durch die Polarität der Ecken der übrigen 3 Dreiecke gerichteten Linien rechtwinklig stehen. Zieht man daher gegen irgend eine beliebige Seite dieser beiden Dreiecke eine Linie rechtwinklig und nach der gegenüberliegenden Ecke hin, so kann man das so gezeichnete Octaëder stets in eine solche Lage stellen, dass man, wie in Fig. 10, eine verticale Zone sieht, in welcher die gerichteten Linien sämmtlich ebenfalls vertical und rechtwinklig auf zwei horizontale Grundkanten gehen, während sie in der anderen Zone in der oberen Krystallpyramide von den beiden vorderen Grundkan-

tenecken nach den gegenüberliegenden Seiten und in der unteren Krystallpyramide umgekehrt laufen.

In ähnlicher Weise, wie hier zwei parallele Flächen ausgezeichnet erscheinen, fällt das Besondere zweier Flächen auf, wenn man Krystalle durch Umlegen erzeugt. Die Fläche nämlich, auf welcher der Krystall ruht, die dadurch von der Flüssigkeit abgehaltene, steht mit der ihr gegenüberliegenden in dem Zusammenhange, dass auch diese zweite freie Fläche nicht merklich Massentheilchen anzieht, wenigstens nicht so wie die übrigen sechs Flächen. Ich bin erst da, als ich die Ursache dieses Reifensystems suchte, darauf aufmerksam geworden, die Stellung der Reifungen gegen diese beiden verhinderten Flächen zu beobachten, und es sind mir in dieser Hinsicht viele Fälle der Art entgangen. Ich stellte bis jetzt zur Prüfung zwei Versuche an und legte einen regelmässigen Chromalaunkrystall in eine Lösung von gewöhnlichem, und es zeigte sich hier ganz unzweifelhaft, dass die scharfen Kanten der rhomboëdrischen Segmente, so wie ihre einspringenden Winkel und die Einschnitte in denselben in der That rechtwinklig gegen die aufliegende und die ihr parallele Fläche liefen. Bei einem zweiten Krystall, der noch nicht völlig regelmässig war, stellten sich die Linien gegen die aufliegenden drei Kanten ebenfalls ganz entschieden rechtwinklig; die drei Flächen aber, die das obere horizontale Dreieck begrenzten, hatten noch eine stark hervortretende Zeichnung von ihrer früheren Lage, und diese bildete sich nur zuvor aus, ehe das System, was der jetzigen Lage entsprechen musste, eintrat.

In sofern man nun äussere Ursachen dieser Anordnung der Reifungen suchen muss, wird man darauf geführt, vor der Hand die Annahme, dass durch Anziehung der Unterlage auf die aufliegende Fläche diejenige polare Axe, die durch diese und die ihr parallele Fläche geht, unthätig wird, mit dem Vorigen zu vergleichen.

Denn nimmt man an, dass in einer Flüssigkeit, aus welcher Krystalle sich ausscheiden, die Atome, im chemischen Sinne genommen, selbst Octaëder sind, wo die messbare Grösse eines aus jenen Atomoctaëdern gebildeten Krystalls als Octaëder erscheint, und nimmt man an, dass irgend eine Axe der in der Flüssigkeit sich ausscheidenden Atome durch die Polarität der

Flächen gerichtet und angezogen werde, so werden sie sich nach jener Ordnung der Reifen von einer Seite der Dreiecke her vorzugsweise auf die Fläche eines in der Flüssigkeit ruhenden Krystalls ansetzen. In derselben Richtung werden dann diese Atome sich auch unter einander selbst vorzugsweise anziehen und so die Segmente bilden, bei denen zwei Flächen schneller von dem Mittelpuncte desselben weiter rücken, so dass die rhomboëdrischen Tafeln entstehen, welche, indem sie sich aus einer Menge von einzelnen Lagen bilden, von denen die unterste am frühesten entstand und in derselben Richtung vorauseilt, die vordere, durch den Durchschnitt der beiden Seitenflächen gebildete Kante *a b* in Fig. 8 in die Länge gezerrt erscheinen lassen und so tiefe Zwischenräume bilden, die sich später zwischen je zwei neben einander liegenden Segmenten ausfüllen. Indem diese Ausfüllung dann mit gleichem Rechte beiden Segmenten angehört, wird der durch die Linien *A c*, *h F*, *C e* in Fig. 9 angedeutete Spalt bleiben, den die Wiederauflösung dann am leichtesten weiter aushöhlen kann, und es würde sich die regelmässige Reifung, die sich dabei zeigt, mit dieser Ansicht in Einklang bringen lassen. Denn die beiden verhinderten Flächen schliessen sich, sobald man den Krystall auf eine andere Fläche legt, dem hierdurch bedingten Systeme an und es geht von irgend einer Seite in dem einen wie im andern Dreieck vorzugsweise das Ansetzen der Segmente aus. Da nun die Reifen der übrigen 6 Dreiecke zur Hälfte rechtwinklig gegen die 3 Seiten des einen verhinderten und zur Hälfte eben so zu den 3 Seiten des andern stehen, so fällt die vorherrschende Richtung der Segmente auf diesen beiden immer mit der zweier anderer Dreiecke zusammen, so dass diese 4 immer die Zone $a\ b\ a'\ b'$ in Fig. 10 bilden.

Die Anlage zur Hemiëdrie beobachtet man sehr häufig. Sehr oft sieht man die Ecken, wenn der Krystall lange auf einer Seite liegen bleibt, zugeschärft, und zwar häufig so, dass die Zuschärfungskanten an den beiden Enden einer und derselben Hauptaxe auf einander rechtwinklig stehen. In diesem Falle, wo also die Kanten des Tetraëders erscheinen, erkennt man in dem Octaëder zwei in einander gesetzte Tetraëder. Indessen erscheinen diese Zuschärfungen auch oft gleichartig an den Enden einer und derselben Hauptaxe. Diese eingetretene Hemiëdrie ist hier, wie es die unmittelbare Anschauung lehrt, dadurch entstanden, dass die

anliegende Fläche, während durch Anlegung von Masse die beiden ihr anliegenden verticalen Flächen rechts und links sich weiter vom Mittelpuncte entfernen, die ihr angehörige Krystallpyramide verkürzt. Legt man dann aber den Krystall so, dass die horizontal liegenden, dadurch entstandenen Tetraëderkanten vertical zu stehen kommen, so stellt sich die Symmetrie wieder her, die dem Mittelpuncte früher näher gebliebenen Flächen rücken nun zunächst fort, und so entsteht auch in dieser Richtung eine hemiëdrische Ausbildung, die für sich genommen eine jene ersten Zuschärfungen rechtwinkelig kreuzende hervorbringen würde, also beim Vorhandensein derselben eine Würfelfläche hervorbringt. So entstehen denn jedesmal erst Würfelflächen, die also nur als gewaltsame Abkürzungen des Krystalls zu betrachten sind. Diese wachsen dann, wenn man fortfährt, den Krystall einzulegen, in scharfe Spitzen aus.

Dieser Zusammenhang zwischen Hemiëdrie und Combinationen der Flächen verdient gewiss die Aufmerksamkeit. Wenn hier auch die Veranlassung ein äusserer Umstand war, so zeigt dieser Versuch jedenfalls, dass Würfelflächen bei ungestörtem Wachsthum aus Octaëdersegmenten durch Verkürzung der Hauptaxen und fortschreitendes Zunehmen der Masse nach dem Octaëdertypus entstehen können. Man vergleiche hiermit auch Marchand's Beobachtungen, d. Journ. Bd. XXIII, S. 460.

Gleichfalls sieht man, dass diese Segmente mit dem Blätterdurchgang einen ganz bestimmten Zusammenhang haben müssen. Denn wo die Segmente sich bestimmter individualisiren und Flächen haben, die bei Anhäufung derselben in eine Ebene fallen, muss ein mehr deutlicher Blätterdurchgang hervortreten. So wenig ich es auch, auf diese wenigen Beobachtungen gestützt, wagen mag, Weiteres darauf zu bauen, so mag ich es doch nicht versäumen, an einige Erscheinungen im Zusammenhange hiermit zu erinnern. Zuvor muss ich indessen noch die nachstehenden brieflichen Mittheilungen meines Bruders Adolph Knop anführen. Derselbe beobachtete nämlich einen Quarzkrystall mit undeutlichem Blätterdurchgang aus lauter Bipyramidaldodekaëdern. Nimmt man die hemiëdrische Form davon und lässt darnach gebildete Segmente sich regelmässig ablagern, so erhält man durch Anhäufung derselben einen Blätterdurchgang nach den Rhomboëderflächen. Derselbe beobachtete ferner bei einem Eisenalaunkrystall,

der Würfelflächen bekam, diese Würfelflächen auch an den Segmenten.

Der Flussspath zeigt nun die Begrenzung des Würfels mit Blätterdurchgang nach den Octaëderflächen. Nimmt man die Atome und somit auch die Segmente als Octaëder mit Würfelflächen an und lässt man sie sich nach den Flächen der Octaëder anziehen, so wird der Blätterdurchgang nach den Würfelflächen unvollkommen. Zeichnet man nun das Octaëder in den Würfel, welchen die Segmente, indem sie sich stets auf das eingezeichnete Octaëder ansetzen, zu erfüllen haben, und nimmt man durch eine aufsitzende Fläche dieses Würfels (wie bei den Alaunen die Octaëderfläche) auch die gegenüberliegende parallele Würfelfläche als gehindert an, so werden, wenn man die aufsitzende horizontal hält, die verticalen weiter vom Mittelpuncte abrücken und so den Würfel verzerren. Gleichfalls werden die Ausfüllungen der einspringenden Winkel, welche die Octaëderflächen auf den Würfelflächen zuerst erzeugen, gehindert sein und man wird hier um das eingeschriebene Octaëder quadratische Vor- oder Einsprünge finden müssen. Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich nach Beobachtung aller Flussspathe, die mir zu Gebote standen, urtheilte, dass die unebenen Flächen der Flussspathwürfel in den meisten Fällen unmittelbar diese Hindernisse als Ursache erkennen lassen.

Geht man von diesen Krystallen zu denen des monodimetrischen Systems über, nimmt man z. B. auch für die Krystalle des Apophyllits an, dass sie sich aus Segmenten und diese aus Atomen gleicher Gestalt gebildet haben, so kann man die Formen leicht aus den regelmässigen sechsseitigen Tafeln des isometrischen Systems ableiten. Die Richtung des Wachsthums muss sich derjenigen der vor den übrigen beiden Axen ausgezeichneten Hauptaxe anschliessen. Wendet man diese auf die Segmente an, so braucht man hier nur spitzere Rhomboëder zu nehmen als bei den Alaunen, um die hier gleichschenkligen Dreiecke zu schliessen. Der Blätterdurchgang des Apophyllits ist aber nach den Endflächen des zu Grunde liegenden Prisma's ausgezeichnet, und somit muss man die spitzen Winkel jener Segmente mit diesen Endflächen abschneiden, den Krystall durch Aufeinandersetzen der Prismenendflächen aufbauen und die Anordnung nach den Octaëderflächen zurücksetzen. Hierdurch wird der Blätterdurchgang nach

den Octaëderflächen unterbrochen, durch die rechtwinklig auf den Nebenaxen stehenden Flächen aber ein Durchgang in der Richtung der Diagonalen der quadratischen Flächen angedeutet. Auf den Octaëderflächen eines Apophyllits sieht man stets Zeichnungen rhombischer Tafeln und man sieht auf ihre Tafelflächen. Die verkürzten Seitenflächen dieser Tafeln stellen die auf ihre horizontalen Nebenaxen rechtwinkligen Abstumpfungen in die Ebenen, die auf den beiden Nebenaxen des wachsenden Krystalls rechtwinklig stehen, deren Anordnung und somit vollkommener Schluss derjenigen nach den Endflächen des Grundprisma's nachsteht. Auf den Prismenflächen des Apophyllits, die auf den horizontalen Nebenaxen rechtwinklig stehen, könnten dann Reifungen durch die Octaëderflächen und Prismenflächen der Segmente entstehen. Auch muss man an die kürzlich veröffentlichte Beobachtung Glocker's erinnern, nach welcher ein Diamant sich aus lauter Octaëdern bestehend zeigte, denn der Blätterdurchgang ist bei demselben diesen Flächen entsprechend.

Ich werde in der Folge noch weitere Versuche mit Krystallen, bei welchen mehrere Flächen künstlich, durch Belegen mit Metallblättchen, verhindert werden, anstellen. Man findet übrigens unter dem Artikel *Cristaux groupés* in dem mineralogischen Theil des *Cours élément. d'hist. nat.* §. 42 von Beudant kurze Andeutungen über dieselbe Bildungsweise der Krystalle, die sich auf häufige Beobachtung dieser Erscheinung stützen müssen.

X.

Ueber das Verhalten der Metalle zur Schwefelsäure.

Von

E. Maumené.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XVIII. pag. 311.)

Man sieht die Reactionen der Schwefelsäure auf Metalle durch die vielseitigen bisherigen Studien der Chemiker als voll-

kommen ermittelt an. Man nimmt an, dass bei gelinder Wärme die Säure zersetzt wird, dass sich schweflige Säure entwickelt und schwefelsaures Oxyd gebildet werde. Die Reaction ist durch die folgende Formel ausgedrückt:

$$M + 2SO_3 = MO, SO_3 + SO_2,$$

und sie scheint bei ihrer Einfachheit keinen Zweifel über ihre Richtigkeit übrig zu lassen.

Das wahre Verhalten ist indessen nicht so einfach, und es ist die Verwickelung der stattfindenden Reactionen in der That unvermuthet zusammengesetzter. Wenn man Kupfer mit Schwefelsäure erwärmt, so bildet sich hier, wie in jedem Falle, schwefelsaures Salz und schweflige Säure; es bildet sich aber auch jedesmal ein schwarzes, dem Kupferoxyd ähnliches Pulver.

Diese bekannte Thatsache ist vom jüngeren Barruel geprüft; er hielt dieses Pulver für Schwefelkupfer.

Vor einigen Jahren musste ich gelegentlich eine grosse Menge schwefliger Säure darstellen, und indem ich sie mit Hülfe von Kupfer entwickelte, musste meine Aufmerksamkeit sich nothwendig hierauf richten. Aus einer angestellten Untersuchung ergab sich, dass der ganze Vorgang nicht so einfach ist, und die beobachteten Thatsachen scheinen mir interessant genug, um sie der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Man erkennt leicht, dass der pulverige Absatz zuerst eine hellbraune Farbe hat; diese wird allmählig immer dunkler, und zuletzt ganz schwarz. Die Analysen zeigten ebenfalls, dass die Substanz sich continuirlich ändert.

In dem Augenblicke, wo man die Entwickelung der schwefligen Säure bemerkt, trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich hellbraunes Halbschwefelkupfer aus, welches an der Luft im höchsten Grade veränderlich ist. Behandelt man es mit ausgekochtem Waschwasser und erhält man es während des Trocknens in einer Kohlensäureatmosphäre, so giebt die Analyse folgende Resultate:

I. 0,922 Substanz gaben:

0,891 Kupferoxyd = 77,1 p. C.
und 0,037 Schwefel } = 19,4 Schwefel.
1,029 schwefels. Baryt }

II. 1,030 Substanz zweiter Bereitung gaben:

1,028 Kupferoxyd = 79,7 p. C.
1,492 schwefels. Baryt = 20,0 Schwefel.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel: $Cu_2 S$; sie giebt:

Cu_2	79,1
S	20,3
	100,0.

Dieses gebildete Halbschwefelkupfer bleibt nicht lange unverändert; es wird schwarz, und wenn man die Operation nach Verlauf einer gewissen Zeit unterbricht und das Product sammelt, so erhält man immer verschiedene Resultate, deren Abänderung man aber leicht übersehen kann.

Das Halbschwefelkupfer verbindet sich gleich nach seiner Bildung mit Kupferoxyd und giebt eine Verbindung:

$$Cu_5 S_2 O = 2 Cu_2 S, Cu O,$$

und diese verliert dann noch 2 Aeq. Kupfer und geht in

$$Cu_3 S_2 O = 2 Cu S Cu O$$

über. Diese letztere verbindet sich dann endlich mit Kupferoxyd, so dass das endliche Product im Allgemeinen aus gleichen Aequivalenten Schwefelkupfer und Kupferoxyd gebildet erscheint:

$$2 Cu S, Cu O + Cu O = 2 (Cu S, Cu O).$$

Wie man leicht einsieht, ist es nicht möglich, eins dieser drei Producte nach Willkühr von constanter Zusammensetzung zu erhalten; man muss der Umwandlung der Producte durch häufiges Unterbrechen Schritt für Schritt folgen und die erhaltenen Producte selbst der Reihe nach analysiren.

So fand ich z. B. nach Entwickelung etwa eines Fünftels der schwefligen Säure die folgenden Resultate:

I. 2,299 Grm. Substanz gaben:
2,259 Kupferoxyd und
2,755 schwefelsauren Baryt.

II. 2,3835 anderer Bereitung gaben:
2,336 Kupferoxyd und
2,833 schwefelsauren Baryt.

III. 1,702 anderer Bereitung gaben:
1,680 Kupferoxyd und
1,995 schwefelsauren Baryt.

IV. 1,608 anderer Bereitung gaben:
1,573 Kupferoxyd,
0,030 Schwefel und
1,763 schwefels. Baryt.

Eine grosse Zahl weiterer Analysen gaben Zahlen, welche diesen sehr nahe liegen; sie stimmen alle mit der Formel:

$$Cu_3 S_2 O = Cu S Cu O.$$

Man hat darnach:

	Berechnet.	I.	II.	III.	IV.
Cu_5	79,8	78,4	78,2	78,8	78,1
S_2	16,2	16,5	16,4	16,2	17,0
O	4,0				
	100,0.				

Demnach kann das Halbschwefelkupfer, wie das Einfachschwefelkupfer, eine wahre Verbindung mit dem Oxyde eingehen. Nach den Untersuchungen von Pelouze weiss man, dass das Einfachschwefelkupfer mit dem Oxyde eine Verbindung 5 Cu S, Cu O und noch andere geben kann. Hier bildet das Halbschwefelkupfer eine Verbindung, die dem von Favre und mir vor einigen Jahren beschriebenen Oxyde: $Cu_5 O_3 = 2 Cu_2 O, Cu O$ analog ist.

Setzt man die Einwirkung der Säure auf das Metall so lange fort, bis sich ⅔ der schwefligen Säure entwickelt haben, so ist der Absatz fast nur Oxysulphür:

$$Cu_3 S_2 O = 2 Cu S, Cu O.$$

Ich erhielt folgende Resultate:

I. 1,932 Substanz gaben:
1,704 Kupferoxyd und
3,262 schwefels. Baryt.

II. 2,031 anderer Bereitung gaben:
1,796 Kupferoxyd,
0,052 Schwefel und
3,008 schwefels. Baryt.

III. 1,318 anderer Bereitung gaben:
1,175 Kupferoxyd und
2,131 schwefels. Baryt.

Man erhält hieraus die Zahlen:

	Berechnet.	I.	II.	III.
Cu_3	70,28	70,4	70,6	71,2
S_2	23,80	23,3	23,0	23,3
O	5,92			
	100,00.			

Hier findet man um etwas mehr Kupfer und etwas weniger Schwefel, als die Formel es fordert. Dieses darf nicht weiter in Erstaunen setzen, denn das frühere Product, $Cu_5 S_2 O$, enthält mehr Kupfer, 79,8 p. C., und weniger Schwefel, nämlich 16,2. Und eben so verhält es sich mit dem folgenden. Dieses endliche Product hat fast immer die Zusammensetzung des Oxysulphürs $Cu_2 S O$.

I. 2,060 Substanz gaben:
1,849 Kupferoxyd und
2,822 schwefels. Baryt.

II. 1,835 Substanz anderer Bereitung gaben:
1,664 Kupferoxyd,
0,051 Schwefel und
2,091 schwefels. Baryt.

III. 2,926 Subst. anderer Bereitung gaben:
2,637 Kupferoxyd und
4,072 schwefels. Baryt.

IV. 2,000 Subst. anderer Bereitung gaben:
1,811 Kupferoxyd,
0,048 Schwefel und
2,363 schwefels. Baryt.

V. 1,627 Subst. anderer Bereitung gaben:
1,474 Kupferoxyd,
0,029 Schwefel und
2,007 schwefels. Baryt.

VI. 1,404 Subst. anderer Bereitung gaben:
1,270 Kupferoxyd und
1,913 schwefels. Baryt.

VII. 1,888 Subst. anderer Bereitung gaben:
1,705 Kupferoxyd und
2,600 schwefels. Baryt.

Diese Zahlen stimmen sehr wohl mit der Formel:

$$Cu_2\,SO = Cu\,S,\ Cu\,O.$$

Man hat:

	Berechnet.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Cu_2	72,43	71,6	72,4	71,9	72,3	72,3	72,2	72,1
S	18,41	18,9	18,5	19,2	18,7	18,8	18,9	19,0
O	9,16							
	100,00.							

Die Analysen wurden zum Theil mit rauchender Salpetersäure, zum Theil mit trocknem Chlor angestellt. Macht man Gebrauch von Salpetersäure, so muss man zur Trockne eindampfen und den Rückstand mit Salzsäure behandeln, um Alles in Chlorverbindung umzuwandeln. Die Bildung des Halbschwefelkupfers und in Folge dessen die von Oxysulphüren findet niemals in sehr grosser Menge statt.

7,925 Kupfer gaben, mit 24,5 Schwefelsäure behandelt:
0,203 Oxysulphür und
0,845 übriges metallisches Kupfer.

0,203 Oxysulphür enthalten beinahe 0,145 Kupfer.

Das in schwefelsaures Salz verwandelte Kupfer:

$$7{,}925 - (0{,}145 + 0{,}845) = 6{,}935.$$

Die im schwefelsauren Salze enthaltene Menge Kupfer verhält sich zu der im Oxysulphür enthaltenen wie 50 : 1.

In einer grossen Reihe von Versuchen, wenn nicht bei allen, bleibt metallisches Kupfer dem Oxysulphür beigemengt. Man kann dieses dadurch vermeiden, dass man geschmolzenes Kupfer in Wasser giesst und dieses anwendet. Das Schmelzen hat zugleich den Vortheil, dass man dadurch die grössere Portion einer in Säuren unlöslichen Substanz wegschafft, von der sich auf den Spänen immer mehr oder weniger findet und die sich dann während der Einwirkung so concentrirt, dass ihr Gewicht oft $\frac{1}{20}$ des Oxysulphürs ausmachen kann, so dass man es mit in Rechnung ziehen muss.

Dieses Verhalten des Kupfers zur Schwefelsäure kommt aber dem Kupfer nicht ausschliesslich zu. Das Blei verhält sich eben so. Wenn man dieses Metall mit der Säure erhitzt, so setzt sich ein Bodensatz ab, der durch Oxysulphür braun gefärbtes schwefelsaures Salz ist.

Wismuth, Zinn, Antimon, Arsen geben nicht die geringsten Spuren von Schwefelmetallen, allein man sieht gegen das Ende der Operation sich Schwefel in dem Halse des Kolbens absetzen.

Um dieses Verhalten zu erklären, wird man annehmen müssen, dass bei der ersten Einwirkung der Säure auf das Metall dieses Schwefel und Sauerstoff getrennt aufnimmt, um Schwefelmetall und Oxyd zu bilden. Daneben aber findet dann auch noch die gewöhnliche Reaction unter Bildung von schwefelsaurem Salz und schwefliger Säure statt.

XI.

Ueber das Vorkommen des Kupfers und Arseniks in Eisenerzen, Mineralquellen und der Ackererde.

In der ersten allgemeinen Sitzung der 22sten Versammlung der deutschen Aerzte und Naturforscher hielt Hr. Prof. Walchner aus Karlsruhe einen Vortrag über diesen Gegenstand, welcher

in dem Berichte der Versammlung abgedruckt ist. In den *Comptes rend. de l'Acad. des Sciences, XXIII Cah. XII. p.* 612 befindet sich eine fast wörtlich übersetzte Mittheilung des Hrn. Walchner an die Academie, jedoch mit einigen Erweiterungen, welche hier eingeschaltet sind.

„In meiner Stellung bei der Direction der Bergwerke in meinem Heimathlande Baden wird mir oft die Aufgabe, Eisenerze, die verhüttet werden sollen, zu untersuchen. Dabei kommt es nicht allein auf den Gehalt an Eisen oder auf den verschiedenen Grad der Schmelzbarkeit an, sondern namentlich auch auf den Gehalt an Beimengungen, welche beim Verschmelzen der Erze in das erzeugte Eisen übergehen und dessen Güte beeinträchtigen. Bei diesen Untersuchungen, welche ich seit einer langen Reihe von Jahren und zwar alljährlich in grösserer Zahl auszuführen veranlasst bin, fand ich nun, dass die beiden Metalle, *Kupfer* und *Arsenik*, welche man bisher zu den seltener vorkommenden und an gewisse Localitäten gebundenen rechnete, eine *ganz allgemeine* Verbreitung haben. Zunächst fand ich, dass sie in sehr kleinen Quantitäten allbereits in jedem *Eisenerze* vorkommen und in manchen sogar in einem solchen Verhältnisse, dass sie zur Eisenerzeugung entweder gar nicht, oder nur unter Beobachtung eines besonderen, deren Abscheidung bewirkenden Verfahrens angewendet werden können.

„Man überzeugt sich von der Gegenwart der genannten Metalle sehr leicht, wenn man durch die vermittelst Salzsäure bewirkte Auflösung eines Eisenerzes so lange einen Strom von Schwefelwasserstoff leitet, bis das Eisenchlorid vollständig in Eisenchlorür umgewandelt und die Flüssigkeit so stark mit Gas gesättigt ist, dass sie nach tagelangem Stehen noch durchdringend nach Schwefelwasserstoff riecht. — Der dadurch erhaltene Niederschlag von brauner oder gelber Farbe giebt bei seiner aufmerksamen Behandlung nach den genauesten Methoden, die wir zur Entdeckung von Kupfer und Arsenik anwenden, die unzweideutigsten Reactionen dieser Metalle.

„Die Beobachtung, dass namentlich *Braun- und Spatheisensteine,* sodann die sogenannten *Linsenerze* und die *Bohnerze* der Juraformation, die als Quellbildungen betrachtet werden müssen, *Kupfer* und *Arsenik* enthalten, führte mich zur Untersuchung der *Raseneisensteine*, die noch fortwährend unter unseren Augen und

nachweisbar unter Quelleinfluss entstehen; auch diese jüngsten Eisengebilde zeigten einen Gehalt an jenen Metallen.

„Nun lag der Uebergang zur Untersuchung der Eisenabsätze der *heutigen Quellen* ganz nahe. Enthalten die Eisensteine, welche Absätze von *alten* Quellen sind, von Quellen, die in verschiedenen Perioden der geologischen Bildung unseres Planeten reichlich flossen, *Kupfer* und *Arsenik*, so werden diese Metalle wohl auch in den Eisenabsätzen, in den *Ockern* der jetzt noch fliessenden eisenführenden *Mineralwässer* vorhanden sein.

„Ich schritt nun zur Untersuchung der *Ockerabsätze* der *Mineralquellen* und beobachtete dabei jegliche Vorsicht, die der Chemiker bei derartigen Arbeiten anwenden kann; alle dazu gebrauchten Materialien wurden sorgfältig gereinigt und das Schwefelwasserstoffgas, ehe es in die Ockerlösungen gelangte, gut gewaschen. Es gaben mir die Ockerabsätze der Mineralquellen von *Griesbach*, *Rippoltsau*, *Rothenfels* und *Steinach* am Schwarzwalde, vom *Lamscheid* am Hundsrücken, aus dem *Brohlthal*, von *Cannstadt*, von *Ems*, von *Schwalbach*, *Wiesbaden* und *Pyrmont* insgesammt Niederschläge, in welchen die Gegenwart von *Kupfer* und *Arsenik* auf's Entschiedenste nachgewiesen werden konnte*). Alle diese Mineralquellen, unter denen sich durch ihre Heilkraft altbewährte und berühmte befinden, enthalten somit jene Metalle, jedoch in so äusserst kleiner Menge, dass der Gehalt einer homöopathischen Verdünnung von Millionteln gleichkommt**). Dadurch wird jede Furcht vor einer schädlichen Wirkung gänzlich beseitigt; ja bei der anerkannten heilkräftigen Wirksamkeit jener beiden Metalle, wenn sie bei gewissen Krankheiten in kleinsten Gaben gereicht werden, können wir von jenen Quellen vermöge ihres Gehaltes an *Kupfer* und *Arsenik* sogar wohlthätige, heilende Wirkungen erwarten.

„Wie kommt es aber, dass man diese Metalle in den Mineralquellen, die doch so vielfältig untersucht worden sind, bis

*) Uebrigens habe ich in dem Absatz der Wiesbadener Quelle auch Antimon gefunden. (*Compt. rend.* a. a. O.)

**) Trippler giebt an (*Journ. de Chim. méd.* 1840. *VI.* 2e *série*, *p.* 278), in seinen Beobachtungen über die Quellen von Hammam-Berda und Hammas-Koutin in Algierien, in den letzteren Arsenik gefunden zu haben. Es muss dieses Resultat erst noch eine Bestätigung erfahren, da Henry und Chevallier nichts von dieser Substanz in demselben Wasser früher gefunden hatten. *Ibid.* 1839. *XXVI.* (*Compt. rend.*)

heute nicht aufgefunden hat? Man hätte sie entweder gar nicht darin gesucht, oder hatte zu kleine Wassermengen zur Hand; die *Ockerabsätze* der Mineralquellen aber sind meines Wissens in fraglicher Beziehung bisher nicht untersucht worden.

„Wären jene Metalle einmal als allgemeine Begleiter des Eisens bekannt, so konnte bei der Verbreitung, welche die Eisenerze an der Oberfläche haben, bei ihrem häufigen Vorkommen in den obersten Erdlagen, ihrer Verwitterbarkeit und bei dem daraus folgenden Uebergang ihrer aufgelockerten Massen in die *Thon-* und *Ackererden*, welche sie umschliessen, der Versuch, dieselben auch darin aufzusuchen, nicht wohl fehlschlagen.

„Die ersten, mit *eisenreichen Ackererden* aus der Gegend von Wiesloch und Nussloch bei Heidelberg angestellten Untersuchungen zeigten die Gegenwart von Kupfer und Arsenik unverkennbar, und jede weitere Analyse eines *eisenreichen Thons* oder *Mergels* einer eisenschüssigen Ackererde gab einen weiteren Beweis, wie diese Metalle als Begleiter des Eisens auftreten und ihm folgen; damit ist denn auch ihre *allgemeine Verbreitung* nachgewiesen.

Ihr Vorkommen in den *Eisensteinen* verdient die Aufmerksamkeit des Hüttenmannes, ihr Vorhandensein in *eisenführenden Mineralquellen* ist sicherlich nicht ohne Bedeutung für deren Heilkraft und ihre Verbreitung in *eisenreichen Thonen*, *Mergeln* und *Ackererden* wohl von einigem Interesse bei gerichtlich-medicinischen Untersuchungen.

„Es blieb noch übrig," sagt Hr. Walchner in den *Compt. rend.*, „zu untersuchen, ob die genannten Metalle in den meteorischen Eisenmassen aufträten *). Ich analysirte zunächst das Meteoreisen von Pallas, welches so oft von ausgezeichneten Chemikern untersucht ist; ich fand in der That Arsenik darin; eben so in einem mexikanischen Meteoreisen von Yuanhuillan bei Oaxaga, welches mein College Sommerschu mitgebracht, in einem Meteoreisen von Tennesee, welches Hr. Troost in Silliman's Journal beschrieben hat, und endlich in einer Probe von der grossen Meteormasse, welche sich im naturhistorischen Museum des Yale-College in Connecticut befindet."

---

*) Rummler hat arsenige Säure im Peridot des Eisens von Pallas gefunden. (Poggend. Annal. 1840.)

Gegen die oben angeführte Note bemerken Henry und Chevallier *(Compt. rend. XXIII. 14. p. 682)*, dass sie freilich früher nicht im Stande waren, die Angaben des Hrn. Trippier zu bestätigen, dass sie aber, durch Hrn. Boudet mit Wasser, aus der Quelle von Mescoutine (verfluchte Bäder) 1843 geschöpft, versorgt, in der That in den löslichen Salzen sehr kleine Mengen Arsenik auffanden, die sie auch in kalkigen Absätzen, welche sich an den Quellen fanden, nachweisen konnten. *(Journ. de Chim. méd.* 1845. 413.)

Die Aufmerksamkeit der Chemiker richtete sich in hohem Maasse auf die von Walchner zuerst so allgemein hervorgehobene Thatsache; eine Anzahl von Quellenabsätzen wurde untersucht; in einigen fand man Arsenik, in anderen nicht.

Es ist bemerkenswerth, dass das Arsenik ohne Zweifel zuweilen in Gestalt der Arseniksäure in den Quellenabsätzen enthalten ist, daher leichter übersehen werden kann, wenn diese nicht durch schweflige Säure oder ähnliche Mittel reducirt ist.

Flandin untersuchte das eisenhaltige Wasser von Passy in der Nähe von Paris, indem er 6½ Litres Wasser anwendete und sich zur Auffindung des Marsh'schen Verfahrens bediente. Weder Arsenik noch Kupfer konnte aufgefunden werden. *(Compt. rend. ibid.* 635*)* *).

Figuier und Mialhe sind dagegen bei einer Untersuchung über die Zusammensetzung deutscher Mineralquellen zu demselben Resultat gelangt als Walchner *(Compt. rend. ib. p.* 818.*)*

Mr. Figuier untersuchte unter Anderem auch 500 Grammen Rückstand von der Selbstverdunstung des Wiesbadener Wassers. Ein Theil davon wurde mit Schwefelsäure gekocht, mit einem Ueberschuss von Kali versetzt und im Marsh'schen Apparat behandelt. Ein anderer Theil wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Beide Versuche *wiesen den Arsenikgehalt nach.* Figuier glaubt, das Metall sei in Gestalt des arsenigsauren Natrons im Wasser gelöst. Das an der Luft in Eisenoxydhydrat übergehende Eisenoxydul würde dann beim Niederfallen die arsenige Säure mit niederreissen. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, die hier sogleich den Nie-

*) Hr. Châtin hat im Wasser von Passy gleichfalls weder Arsenik noch Kupfer gefunden, s. u.

derschlag erzeugte, beweist, dass in diesem Wasser in der That die Arseniksäure nicht als solche vorhanden ist.

Um die Menge des Arseniks annähernd zu bestimmen, welche im Wiesbadener Wasser enthalten ist, legte Figuier die von ihm selbst als nicht ganz richtig betrachtete Voraussetzung zu Grunde, dass der gesammelte Rückstand, der durch Selbstverdampfung am Rande der Quelle entstanden war, dem Rückstande gleichkomme, welcher durch Eindampfen des Wassers und Erschöpfung durch kochendes Wasser erhalten wird. Jener ist reicher an Eisenoxyd und ärmer an Kieselsäure. 1 Litre Wasser des Karlsbrunnens von Wiesbaden hinterliess 0,557 Gramm. in kochendem Wasser unlöslichen Rückstand. 200 Grm. mit kochendem Wasser ausgezogener Rückstand würden somit 359 Litr. Wasser repräsentiren.

Diese 200 Grm. gaben 0,124 Grm. metallisches Arsenik. Diese würden entsprechen 0,163 Grm. arseniger Säure.

Es würden also in 359 Litr. Wasser 0,163 Grm. arsenige Säure, aber in 100 Litr. 0,045 Grm. enthalten sein.

Es fragt sich, ob diese 45 Milligramme in den 100 Litres Wasser von einiger medicinischer Wirkung sein können?

Der Boudin'sche Arsenikliquor, welcher in Wechselfiebern als heroisches Mittel angewendet wird, enthält so viel Arsenik, dass der Kranke täglich 5 Milligramme bekommt. Dieser Dosis würden 11 Litres Wiesbadener Wasser entsprechen. Wer zugleich trinkt und badet, mag wohl täglich diese Quantität zur Hälfte zu sich nehmen. Es ist daher wohl ausser Zweifel, dass das Wiesbadener Wasser in der That seine therapeutischen Wirkungen dem kleinen Arsenikgehalt verdankt. Möglich, dass andere Quellen, in denen man nur Spuren von festen Bestandtheilen überhaupt nachweisen konnte, einem ähnlichen Arsenikgehalt ihre Wirkungen verdanken.

Hr. Chatin, welcher sich gleichfalls mit diesem Gegenstande beschäftigte (*Compt. rend. XXIII.* 931), fand im Wasser von Passy weder Kupfer noch Arsenik, wohl aber in dem von Trianon, welches kohlensaures Eisenoxydul enthält; und zwar fand er in ungefähr 2500 Litres (denen 2 Kilogramme Niederschlag entsprechen) 28 Milligramme; also etwa auf 100 Litres 1 Milligramm.

Er glaubt hieraus schliessen zu können, dass die Wässer, welche schwefelsaures Eisenoxydul, wie das von Passy, enthalten, kein Arsenik führen.

XII.

Analyse einer neuen Mineralquelle.

Von

Dupasquier.

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. T. X. 345.)

Eine zu Vals entdeckte Mineralquelle, welche den Namen *Chloe* erhalten hat, liefert in Ueberfluss ein Wasser von denselben Eigenschaften als die unter den Namen *Marquise* und *Camuse* bekannten Quellen derselben Gegend, ist aber zugleich vollständig mit Kohlensäure gesättigt. Die angelegte Quelle liefert stündlich 340 Litres Mineralwasser oder in 24 Stunden 88160 Litres. Diese Quantität scheint von Trockenheit und Regen unabhängig zu sein, was anzeigt, dass das Wasser jederzeit aus seiner Mündung unvermischt mit Regenwasser ausströmt.

Es schmeckt stechend säuerlich, wie die gewöhnlichen Sauerwässer, etwas, aber nicht unangenehm, nach Eisen, indem dieser Geschmack durch den der Kohlensäure eingehüllt wird. Die Temperatur desselben scheint constant 14° zu sein.

Das aus der Quelle aufsteigende Gas ist reine Kohlensäure, hat aber einen etwas bituminösen Geruch, welcher indessen von so wenig Materie herrührt, dass sie durch die Analyse nicht nachgewiesen werden kann. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Gasförmige Producte.

Freie Kohlensäure	1,070 Litre.
atmosphärische Luft	0,020 „

Feste Producte.

Kieselsäure	0,099 Litre.
Thonerde	0,004 „
zweifach - kohlensaurer Kalk	0,169 „
„ „ Talkerde	0,166 „
„ „ Strontian	Spur
„ „ Eisenoxydul	0,021 „

zweifach-kohlensaures Manganoxydul	0,001	„
„ Natron	5,289	„
Schwefelsaures Natron	0,133	„
Chlornatrium	0,189	„
Chlorkalium	0,045	„

XIII.

Verbindungen der Phosphorsäure mit Anilin.

Nicholson hat das Verhalten der Phosphorsäure zu Anilin untersucht (Annal. d. Chem. u. Pharm. Aug. 1846), um zu erfahren, ob sich die organischen Basen auch gegen mehrbasische Säuren wie die Metalloxyde verhalten. Er erhielt folgende Salze:

1) Verbindungen der dreibasischen Phosphorsäure mit Anilin.

Ueberschüssiges Anilin mit concentrirter Lösung von dreibasischer Phosphorsäure gemischt, giebt eine weisse, krystallinische Masse, die, in Alkohol umkrystallisirt, fleischrothe, perlmutterglänzende Blättchen von schwach saurer Reaction liefert. Dieses Salz hat die Zusammensetzung $2(HO, C_{12}H_7N) HO, PO_5$, entsprechend dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron $2 NaO, HO, PO_5$.

Bringt man zu dem eben erwähnten Salze dreibasische Phosphorsäure hinzu, so lange noch ein Niederschlag mit Chlorbaryum erfolgt, und dampft dann im Wasserbade ab, so erhält man ein Salz in seidenglänzenden Nadeln, dessen Formel

$$HO, C_{12}H_7N, 2HO, PO_5$$

ist. Das Salz entspricht dem sauren phosphorsauren Natron und dem von Mitscherlich analysirten Ammoniaksalze.

2) Pyrophosphorsaures Anilin.

Es existirt ein saures und ein neutrales Salz, von welchen das erstere leicht rein zu erhalten ist. Es bildet weisse, seidenartige, sauer reagirende Nadeln, nach der Formel

$$HO, C_{12}H_7N, HO, PO_5$$

zusammengesetzt, entsprechend dem von Graham analysirten Salze NO, HO, PO_5.

3) Metaphosphorsaures Anilin.

Das Salz fällt beim Zusammenbringen der Bestandtheile als gallertartige Masse nieder. Es ist amorph, reagirt sauer, ist in

Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Seine Zusammensetzung ist HO, C_{12} H_7 O, PO_5, übereinstimmend mit Graham's metaphosphorsaurem Natron.

XIV.

Einwirkung der Chromsäure auf Fenchelöl.

Ueber die aus Fenchelöl durch Chromsäure erhaltenen Producte Persoz's hat Hr. C. W. Hempel zu Giessen (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX. S. 106) Versuche angestellt.

Dasjenige Product, welches Persoz *Umbellinsäure* nennt, fand derselbe durch Analyse des Silbersalzes identisch mit der Dragonsäure und Anissäure. Die Formel des Silbersalzes fand sich:

$$C_{16}\ H_7\ Ag\ O_6,$$

und die der krystallisirten Säure:

$$C_{16}\ H_7\ O_5 + Aq.$$

Das zweite Product, welches Persoz erhielt, die *Badiansäure*, konnte Verf. nicht von solchen Eigenschaften erhalten, um es als eigenthümlich erklären zu können.

XV.

Cholesterin.

Schwendler und Meissner haben (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 107) auf Wöhler's Veranlassung Versuche über den angeblichen Wassergehalt des Cholesterins angestellt. Eine geringe Menge Wasser oder Weingeist, die dasselbe zurückhielt, wie einige Chemiker früher angegeben haben, halten die Verf. für hygroskopisches Wasser. Sie erhielten aber durch Vermischen einer völlig gesättigten Lösung von Cholesterin in Aether mit Weingeist und freiwillige Verdunstung grosse Krystalle von Cholesterin mit Wassergehalt. Diesen Wasser-

gehalt verliert das Cholesterin in trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Für das wasserhaltige Cholesterin geben die Verf. die Formel:

$$C_{84} H_{72} O_3 + 2 HO.$$

Durch Behandeln von gepulvertem Cholesterin in einer Glasflasche, in welche Chlor geleitet wurde, entstand ein chlorhaltiger Körper unter Entwickelung von Salzsäure.

Er löst sich wenig in Weingeist, reichlich in Aether und konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Die Formel des wiederholt mit Chlorgas behandelten Productes ist:

$$C_{84} H_{60} Cl_{12} O_3.$$

Brom wirkt unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure ganz ähnlich auf das Cholesterin ein. Das Product ist dem vorigen ähnlich und von gelblicher Farbe.

XVI.

Wirkung des Zuckers auf Galle.

Hr. Dr. Meckel hat (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 74) eine Berichtigung seiner Ansicht über die Fettbildung aus Zucker unter dem Einfluss der Galle gegeben. Nach wiederholten Versuchen bildet sich hierbei nicht Zucker, sondern es ist die dafür gahaltene Substanz Choleïnsäure, wenigstens gab sie die von Pettenkofer dafür angegebenen Reactionen. Herr Dr. Heintz erklärt die Abscheidung derselben aus ihrem Natronsalze durch die Milchsäure, die sich aus dem Zucker unter Einfluss stickstoffhaltiger Substanzen der Galle bildet.

XVII.

Ueber das Berberin.

Das von Buchner entdeckte Berberin ist neuerlich von Fleitmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. Aug. 1846) untersucht und dabei als eine organische Basis erkannt worden.

Zur Darstellung des reinen Berberins wurde zuerst durch Zersetzung des salzsauren Berberins (das als reines erhalten worden war) schwefelsaures dargestellt, dieses durch Barytwasser zersetzt und der Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt. Die abfiltrirte dunkelrothe Lösung wurde im Wasserbade fast zur Trockniss abgedampft und in Alkohol gelöst. Aus der Lösung wurde das Berberin durch überschüssigen Aether gefällt und dann aus Wasser umkrystallisirt. Das auf diese Weise gewonnene Berberin bestand aus gelben, feinen Nadeln. Bei 100° verlor es 19 p. C. Wasser und nahm eine rothbraune Farbe an. Bei 120° schmilzt es zu einer harzigen Masse, ohne weiter an Gewicht zu verlieren. Mit Salzsäure und Schwefelsäure nimmt die Lösung des Berberins sogleich eine hellere Farbe an und setzt später das entsprechende Salz ab.

Gegen Alkalien und alkalische Erden verhält sich das Berberin indifferent.

Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_{42}\,H_{20}\,NO_{11}.$$

Die Zusammensetzung des wasserfreien Berberins aber gab:

$$C_{42}\,H_{18}\,NO_{9}.$$

Die bei 100° getrocknete Basis enthält demnach 2 Aeq. Wasser. Im lufttrockenen Zustande enthält es noch 10 Aeq. Wasser mehr.

Unter den Verbindungen des Berberins ist als besonders merkwürdig das chromsaure Berberin hervorzuheben. Mit den Chloriden der meisten schweren Metalle giebt das Berberin mehr oder weniger schwer lösliche Doppelverbindungen.

Das salzsaure Berberin krystallisirt in feinen, gelben Nadeln und hat die Formel:

$$C_{42}\,H_{18}\,NO_{9} + HCl + 5\,Aq.$$

Saures schwefelsaures Berberin in rothgelben Krystallen ist:

$$C_{42}\,H_{18}\,NO_{9} + 2\,SO_{3} + 2\,Aq.$$

Das saure chromsaure Berberin wird durch Fällung einer Lösung von salzsaurem Berberin mit saurem chromsaurem Kali als voluminöse gelbe Masse erhalten. Es enthält kein Krystallwasser $= C_{42}\,H_{18}\,NO_{9} + 2\,CrO_{3}$.

Das salpetersaure Berberin ist $C_{42}\,H_{18}\,NO_{9} + NO_{5} + HO$; das chlorsaure, welches in grünlich-gelben Nadeln krystallisirt, verpufft beim Entzünden oder starkem Schlagen. Es gab die Zusammensetzung $C_{42}\,H_{19}\,NO_{15}\,Cl$.

Die Platinverbindung, durch Zusatz von Platinchlorid zu salzsaurem Berberin dargestellt, gab die Formel:

$$C_{42} H_{18} NO_9 + HCl + PtCl_2.$$

Mit Schwefelammonium, das mit Schwefel gesättigt war, gab die Lösung des salzsauren Berberins eine braunrothe Schwefelverbindung, in welcher der Schwefel nicht als Schwefelwasserstoff enthalten ist. Dieselbe ist noch nicht näher untersucht.

XVIII.

Ueber Cumarin.

H. Bleibtreu (Ann. d. Chem. u. Pharm. Aug. 1846) hat Kossmann's Angabe über das Vorkommen von Cumarin im Waldmeister bestätigt und durch quantitative Versuche die Identität desselben mit dem aus Tonkabohnen dargestellten Cumarin nachgewiesen. Zugleich entdeckte er das Cumarin im *Anthoxanthum odoratum*. Die Formel des Cumarins ist nach Bleibtreu:

$$C_{18} H_6 O_4,$$

welche auch Dumas annimmt, während Delalande's Formel 1 Aeq. Wasserstoff mehr enthält.

		Berechnet.	Gefunden.
18 C =	1350,0	73,97	73,91
6 H =	75,0	4,11	4,30
4 O =	400,0	21,92	
	1825,0		

Delalande fand, dass das Cumarin beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge sich unter Wasserstoffentwickelung in Cumarinsäure: $HO, C_{18} H_7 O_5$, dann in Salicylsäure und einen Kohlenwasserstoff verwandle:

$$\underbrace{HO, C_{18} H_7 O_5}_{\text{Cumarinsäure.}} = \underbrace{HO, C_{14} H_5 O_5}_{\text{Salicylsäure.}} + \underbrace{C_4 H_2}_{\text{Kohlenwasserstoff.}}$$

Der Verf. beobachtete bei Behandlung des Cumarins mit Kalilauge keine Wasserstoffentwickelung. Die von Salicylsäure und Cumarin völlig freie Cumarinsäure, welche mit Eisenoxydsalzen keine violette Färbung gab, zeigte genau die von Delalande angegebene Zusammensetzung. Die Bildung der Säure

aber beruht auf keiner Wasserzersetzung, sondern erfolgt durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser, analog der Bildung von Benzilsäure aus Benzil oder der Isatinsäure aus Isatin:

$$\underbrace{C_{18}H_6O_4}_{\text{Cumarin.}} + 2HO = \underbrace{HO, C_{18}H_7O_5}_{\text{Cumarinsäure.}}$$

Bei Umwandlung der Cumarinsäure in Salicylsäure entwickelt sich kein Kohlenwasserstoff, sondern Phenylhydrat. Das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cumarin entstehende Nitrocumarin ist entsprechend der neuen Formel des Cumarins:

$$C_{18}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4.$$

XIX.

Glycyrrhizin.

Ueber das Glycyrrhizin hat Dr. Lade eine Untersuchung (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 225) bekannt gemacht. Das Glycyrrhizin wurde durch Fällen eines klaren, durch Abdampfen concentrirten Auszugs der Süssholzwurzel erhalten, durch Kneten mit Säure haltendem Wasser und Auflösen in absolutem Weingeist gereinigt und in gelinder Wärme getrocknet. Es stellt in diesem Zustande eine braune glänzende Masse dar. In kaltem, besonders angesäuertem Wasser ist die Substanz wenig löslich. Die heiss bereitete und gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten gallertartig. Der Geschmack des Glycyrrhizins ist sehr süss, aber zugleich widerlich bitter.

In Weingeist, besonders in absolutem, ist es leicht löslich. Die Lösungen des Glycyrrhizins werden durch die der meisten Salzlösungen gefällt. Es ist in der Wurzel an unorganische Basen und an Ammoniak gebunden, deren Lösungen bei Zusatz von Säuren zersetzt werden, so dass das Glycyrrhizin ausgefällt wird.

Die Zusammensetzung des Glycyrrhizins, abgesehen von einer geringen Menge, 0,03 und 0,06 p. C. Stickstoff, gab die Formel $C_{36}H_{24}O_{14}$. Beim Vermischen der Lösung des Glycyrrhizins mit der von Bleizucker und Auswaschen des Niederschlages mit Wasser

oder mit Weingeist wurde im ersteren Falle ein Product von der Zusammensetzung:

$$C_{36} H_{22} O_{12} + \left\{ \begin{matrix} PbO \\ HO \end{matrix} \right. ,$$

im letzteren von der Zusammensetzung:

$$C_{3} \; H_{22} O_{12} + \left\{ \begin{matrix} PbO \\ PbO \end{matrix} \right.$$

erhalten.

Durch Kochen eines Süssholzauszuges mit Kalkbrei, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, Vertheilen des abfiltrirten Rückstandes in Wasser und Behandeln mit Kohlensäure zur Abscheidung des überflüssig hinzugesetzten Kalkes erhält man die Kalkverbindung des Glycyrrhizins in der Flüssigkeit aufgelöst.

Durch Behandlung des Glycyrrhizins mit Salpetersäure entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{36} H_{24} O_{14}$. Es ist in Weingeist und Aether löslich und wird durch Wasser grösstentheils daraus abgeschieden. Wasser nimmt davon einen sehr bittern Geschmack an. In Alkali haltigem Wasser ist es sehr leicht löslich. Metallsalze fällen diesen Körper aus seinen Lösungen.

XX.

Glycerin aus Ricinusöl.

Rochleder giebt (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 261) an, dass, wenn man Ricinusöl in absolutem Weingeist löst und nun Salzsäuregas hindurch leitet, hierauf mit Wasser schüttelt und die aufschwimmende ölige Schicht von der sauren wässrigen trennt, man beim Abdampfen dieser letzteren eine sirupförmige Masse erhält, aus welcher Aether eine gewisse Menge auflöst. Nach Verdampfen des Aethers erhält man Verbindungen der fetten Säuren des Ricinusöls mit Aethyloxyd in Form einer öligen Substanz. Die vom Aether ungelöste Substanz ist Glycerin.

XXI.

Analyse der Asche von den Blättern der weissen Rübe (*Brassica Rapa*).

Diese Asche ist von Jos. Namur analysirt worden. (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 264.)

	Nach dem Mittel von 2 Analysen.	Mit Hinweglassung von Kohle u. Sand.
Kohle und Sand	9,385	—
Kieselerde	5,475	6,144
Schwefelsäure	3,566	4,003
phosphors. Eisenoxyd	1,187	1,332
Bittererde	6,636	7,447
Kali	26,311	29,529
Natron	1,878	2,107
Phosphorsäure	1,048	1,176
Chlornatrium	2,897	3,251
Kalk	22,724	25,510
Kohlensäure	17,377	19,501
	98,484	100,000.

XXII.

Bildung von Salpetersäure bei eudiometrischen Bestimmungen.

Kolbe macht (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 208) auf die Bildung von Salpetersäure bei eudiometrischen Verbrennungen stickstoffhaltiger Gase aufmerksam. Bei Verpuffung eines Grubengases, welches 10 p. C. Stickstoff beigemengt enthielt, war die Verpuffung mit so grosser Temperaturerhöhung verbunden, dass sich Quecksilber verflüchtigte und in Gestalt eines Ueberzugs die Gefässwände bekleidete. Unter diesem Ueberzuge befanden sich zahllose kleine Krystalle, deren Basis sich als Quecksilberoxydul erwies. Es war ferner bei dieser Verbrennung mehr Sauerstoffgas verschwunden, als der Verbrennung des Grubengases entsprach. Fernere Versuche über diesen Gegenstand

zeigten, dass, sobald die Verbrennungstemperatur eines Gemenges von brennbaren Gasen mit etwas Stickstoff sehr hoch steigen konnte, auch die Oxydation des Stickstoffs eintrat, so dass durch Erniedrigung der Temperatur dieser Fehler vermieden werden kann. Als brennbare Gase mit dem 2—3fachen Volumen Luft gemengt wurden, um durch diese Verdünnung jene Erniedrigung der Temperatur hervorzubringen, trat dieser Fehler nicht ein.

XXIII.

Lactucarium.

Ueber den unter dem Namen *Lactucarium* bekannten eingetrockneten Milchsaft der *Lactuca virosa* hat Lenoir (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 83) Versuche angestellt und neben dem heftig wirkenden, aber noch nicht näher geprüften Stoffe einen krystallisirbaren, ganz indifferenten Körper erhalten. Dieser letztere wird durch Behandeln des Lactucariums mit Weingeist gewonnen. Bei Behandlung seiner Lösungen mit Thierkohle ist er leicht rein zu erhalten; er krystallisirt am besten aus Steinöl. Er schmilzt bei 150—200°. Kali, sowohl in wässriger als weingeistiger Lösung, ist ohne Wirkung auf diesen Körper. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung:

$$C_{40}\,H_{32}\,O_3,$$

wonach das Lactucon sich durch ein Aeq. Wasser, welches es weniger enthält, vom Betulin unterscheidet; auch weicht es in seinem Verhalten von jenem ab.

XXIV.

Picolin, eine neue Basis.

Aus dem Steinkohlentheer hat Th. Anderson (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 86) eine neue Base dargestellt, die derselbe *Picolin* nennt. Man mischt das bei der Darstellung des

Steinkohlentheeröle zuerst Uebergehende mit Schwefelsäure und trennt dadurch geringe Mengen von Substanzen, welche dem Oele die Eigenschaft ertheilen, an der Luft braun zu werden. Die Schwefelsäure wird mit Ammoniak neutralisirt, wodurch sich noch kein Oel abscheidet, aber bei der Destillation gehen die Basen mit den ersten Antheilen Wasser über und scheiden sich in Form einer Oelschicht in demselben ab. Dieses Oel ist dunkelbraun und besteht aus Picolin, Pyrrol, Anilin und einer dem Leukol ähnlichen Basis. Dieses Gemisch wird mit Wasser destillirt, die zuerst übergehenden ⅓ für sich gesammelt. Diese werden mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und destillirt, wodurch das Pyrrol getrennt wird und überdestillirt, während die Basen an die Säure gebunden zurückbleiben. Zu dem Rückstand in der Retorte wird bis zur alkalischen Reaction Kali hinzugefügt und hierauf destillirt. Das übergehende Wasser nimmt die Basen mit. Zu diesem Destillat fügt man geschmolzenes Kalihydrat und sammelt, das in der entstandenen Kalilauge unlösliche Oel und destillirt es fractionirend so lange, bis die Reactionen des Anilins durch Chlorkalk eintreten. Dieses zuerst übergehende Oel ist das Picolin, das später übergehende ist ein Gemenge von Picolin und Anilin. Die Zusammensetzung des Picolins ist C_{12} H_7 N oder dieselbe als die des Anilins, auch giebt es eine ganz ähnliche Reihe von Salzen als jenes. Es weicht aber in seinen Eigenschaften von denen des Anilins ab. Es siedet bei 137° C., während Anilin bei 182° siedet. Das spec. Gewicht des Picolins ist 0,955 bei 10°, das des Anilins 1,02 bei 16°. Das Picolin mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol, Aether, Holzgeist, fetten und flüchtigen Oelen. Es ist eine starke Base, und Salzsäure bildet, wenn man sie an einem Glasstabe haftend über das Picolin hält, damit weisse Nebel. Das reine Picolin wird mit Chlorkalk nicht wie das Anilin violett, auch färbt es das Fichtenholz nicht gelb. Bei Behandlung mit Chromsäure ändert sich die Farbe der Lösung des Picolins nicht und es setzt sich nur eine geringe Menge eines gelben Pulvers ab. Die Analysen der Salze des Picolins ergaben übrigens eine vollkommene Isomerie mit denen des Anilins und gleiches Atomgewicht mit demselben.

XXV.

Galle einer Boa anaconda.

Die Galle einer *Boa anaconda* ist von A. Schlieper (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 109) analysirt. Die Galle wurde zur Trockene gebracht, mit Weingeist vom Schleim befreit und mit Thierkohle entfärbt. Hierauf wurde sie zur Sirupsdicke eingedampft und mit Aether das Cholesterin entfernt. Die darauf eingetrocknete Galle wurde durch Behandeln mit absolutem Weingeist von schwefelsauren Salzen und vom Kochsalz getrennt und getrocknet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	58,17	58,09	„
Wasserstoff	8,46	8,57	„
Stickstoff	3,41	„	„
Schwefel	6,31	6,00	6,38
Asche	11,52	„	„

XXVI.

Entstehung flüchtiger Fettsäuren.

Redtenbacher macht (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 41) eine ausführliche Untersuchung über die Entstehungsweise der Säuren $(CH)n\ O_4$ durch Oxydation aus der Oelsäure bekannt. Die Formel für die Oelsäure ist nach Gottlieb:

$$C_{36}\ H_{34}\ O_4.$$

Vergleicht man die Zusammensetzung mit derjenigen der flüchtigen Säuren der Fette, so findet man, dass sie 2 At. Kohle abgeben muss, um $(CH)n\ O_4$ zu bilden. Behandelt man nun die sich in Berührung mit Sauerstoff so leicht oxydirende Oelsäure mit Salpetersäure, so erhält man die folgenden 9 Säuren:

1) Essigsäure $C_4\ H_4\ O_4$
2) Metacetonsäure $C_6\ H_6\ O_4$
3) Buttersäure $C_8\ H_8\ O_4$
4) Baldriansäure $C_{10}\ H_{10}\ O_4$
5) Capronsäure $C_{12}\ H_{12}\ O_4$
6) Oenanthylsäure $C_{14}\ H_{14}\ O_4$

7) Caprylsäure $C_{16} H_{16} O_4$
8) Pelargonsäure $C_{18} H_{18} O_4$
9) Caprinsäure $C_{20} H_{20} O_4$.

Wenn man die Oelsäure in einer Retorte mit Salpetersäure gekocht und das wässerige Destillat, nachdem es zum Theil mit Kali gesättigt wurde, rectificirt hat, so sind in der wässerigen Flüssigkeit die drei ersteren, in der aufschwimmenden Oelschicht die übrigen enthalten. Sie wurden durch Umkrystallisiren der Barytsalze getrennt. Diese Entstehungsweise erklärt das allgemein verbreitete Vorkommen dieser Säuren in den Fetten, und es scheinen die Caprylsäure, die Capronsäure und Baldriansäure am verbreitetsten zu sein.

XXVII.

Palmitonsäure.

Aus der jetzt zur Lichtfabrication dienenden, durch Pressen von Oelsäure befreiten, festen fetten Säure des Palmöls, welche zur Entfärbung an der Luft geschmolzen wird, stellte Dr. H. Schwarz (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 58) durch Krystallisation eine Säure dar, welche ihren Schmelzpunct bei 52,5 — 53° C. hatte. Der Schmelzpunct der von Frémy entdeckten und von Stenhouse untersuchten Palmitinsäure ist 60° C. Diese Säure unterscheidet sich von der Palmitinsäure dadurch, dass sie nicht in Blättern, sondern in weissen, körnigen Massen krystallisirt. Wenn die Säure geschmolzen wurde, so zeigte sie beim Erkalten eine faserige Textur, war wachsartig durchscheinend und nicht blättrig-krystallinisch. Die Analyse der Säure und ihrer Salze ergab die Formel:

$$C_{31} H_{31} O_4.$$

Das Silbersalz fand sich $= AgO + C_{31} H_{30} O_3$,
das Barytsalz $= BaO + C_{31} H_{30} O_3$,
der krystallisirbare Aether dieser Säure $= C_4 H_5 O + C_{31} H_{30} O_3$.

Aus dem blos durch Pressen von Oelsäure befreiten Palmöl wurde durch Verseifung mit Kali eine in Weingeist lösliche und daraus krystallisirbare Seife erhalten, während die Kaliseife der vorigen Säure einen Seifenleim darstellte. Die hieraus mit Salz-

säure abgeschiedene Säure hatte einen Schmelzpunct bei 60°. Diese Säure ist die Palmitinsäure Frémy's. Sie kann nicht ohne Zersetzung, selbst im Kohlensäurestrom, destillirt werden. Die Formel dieser Säure wurde durch die Analyse derselben und ihres Aethers ausgemittelt. Die empirische Formel fand sich:

$$C_{68}\,H_{68}\,O_{8}$$

und stimmt mit der Frémy's überein.

Erhält man die Palmitinsäure längere Zeit bei 250—300° C. an der Luft geschmolzen, so geht sie in die vorhin beschriebene neue Säure, die hiernach den Namen *Palmitonsäure* erhält, über.

$$\text{Palmitinsäure} = C_{32}\,H_{31}\,O_{3} + HO,$$
$$\text{Palmitonsäure} = C_{31}\,H_{30}\,O_{3} + HO.$$

Literatur.

Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. Von Just. Liebig. Sechste Auflage. Braunschweig, Vieweg und Sohn. 1846.

Die Thier-Chemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. Von Just. Liebig. Dritte umgearbeitete u. sehr vermehrte Auflage. Erste Abtheilung. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 1846.

Lehrbuch der Metallurgie, mit besonderer Hinsicht auf chemische und physikalische Principien. Von Dr. Th. Scheerer, ausserordentl. Professor der Metallurgie und metallurgischen Probirkunst an der Universität zu Christiania. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zwei Bände, jeder von 36—40 Bogen. gr. 8. Feines Velinpapier. In Lieferungen von 5—6 Bogen, oder in Doppel-Lieferungen von 10—12 Bogen. Subscriptions-Preis für jede Lieferung 12 gGr. Braunschweig, Druck u. Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn. 1847.

Leitfaden für die qualitative chemische Analyse u. s. w. Für Anfänger bearbeitet von Dr. C. F. Rammelsberg, Professor an der Universität zu Berlin. Zweite Auflage. Berlin, Verlag von C. G. Lüderitz. 1847.

Thaer oder Liebig? Versuch einer wissenschaftlichen Prüfung der Ackerbautheorie des Herrn Freiherrn v. Liebig, besonders dessen Mineraldünger betreffend. Nebst Erörterungen über Erfahrungswissenschaft und blos speculative Theorie, insbesondere über falsche Anwendung der Chemie in der Land- und Forstwirthschaft. Von Friedrich G. Schulze, herzogl. Sächs.-Altenb. Geh. Hofrathe, ordentl. Professor etc. zu Jena. Jena, Friedrich Frommann. 1846.

XXVIII.

Ueber die Darstellung und die Bestandtheile der in der Galle enthaltenen krystallisirbaren Natronverbindung.

Von

E. A. Platner,

Privatdocent in Heidelberg.

Seitdem ich entdeckte, dass der hauptsächlichste Bestandtheil der Galle krystallisirbar ist, habe ich fast keinen Winter vorübergehen lassen, ohne mich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen. Ich bin jetzt im Stande, ein Verfahren anzugeben, wie man diesen Körper leicht und völlig rein aus der Galle erhalten kann. Zuvor sei es mir jedoch erlaubt, einige Bemerkungen über einen kurzen Aufsatz vorauszuschicken, welcher sich mit demselben Gegenstande beschäftigt und kürzlich in W. und L. Annalen von Herrn Verdeil veröffentlicht worden ist. Der genannte Herr giebt zur Darstellung des krystallisirbaren Bestandtheils der Galle folgendes Verfahren an. Eingedampfte Ochsengalle wird in absolutem Weingeist aufgelöst, filtrirt, mit Thierkohle entfärbt und so lange mit Aether versetzt, bis die Flüssigkeit milchig wird. Der Ruhe überlassen, krystallisirt hierauf nach einiger Zeit das gallensaure Natron heraus. Besonders viel soll hierbei darauf ankommen, dass man auf 1 Theil Galle 20 Theile absoluten Alkohol nimmt, indem bei einer concentrirteren Lösung auf den Zusatz von Aether keine Krystallisation erfolge und die Galle im amorphen Zustande ausgeschieden werde. Dieses Verfahren, welches erfunden zu haben Herr Verdeil sich den Anschein giebt, stimmt wesentlich mit dem überein, welches ich in meiner Monographie über die Galle *) bereits mitgetheilt habe, nur mit dem Unterschiede, dass ich die Galle nicht entfärbte.

*) „Ueber die Natur und den Nutzen der Galle." Heidelberg 1845, S. 105 u. 106.

Herr Verdeil kennt indessen meine Monographie nicht, denn er würde sonst wohl nicht gesagt haben, dass ich von dem krystallisirbaren Bestandtheil der Galle nur einige Eigenschaften, aber nichts über dessen Zusammensetzung mitgetheilt habe, ja Herr Verdeil hat nicht einmal meine Abhandlung in den Annalen, auf die er sich bezieht, mit Aufmerksamkeit gelesen, denn sonst würde er nicht meinen Namen wiederholt falsch geschrieben haben. Möge er es daher nicht übel nehmen, wenn ein akademischer Lehrer ihn darauf aufmerksam macht, dass man vor allen Dingen sich mit der betreffenden Literatur gehörig bekannt machen muss, ehe man etwas schreibt, da, abgesehen von einer Rüge, wie der gegenwärtigen, dadurch oft mancher Fehler vermieden werden kann. Hätte man z. B. die Abhandlung von A. Vogel über die Existenz des Schwefels in der Galle, welche bereits 1812 in Schweigger's Journal erschien, gehörig beachtet, so würden unsere Ansichten von der Zusammensetzung der Galle schon längst richtiger gewesen sein. Doch zur Sache. Das von Verdeil so wie von mir früher angegebene Verfahren liefert niemals ein völlig reines Präparat. Wird eine alkoholische Auflösung der Galle, gleichviel von welcher Concentration, mit so viel Aether versetzt, dass sie krystallisiren kann, und dieses ist bei sehr verschiedener Concentration möglich, so bildet sich immer zugleich ein nicht krystallinischer Niederschlag, wodurch das Präparat mehr oder weniger verunreinigt wird. Ganz und gar verkehrt ist es daher, wenn Herr Verdeil die erhaltenen Krystalle auf dem Filter mit Aether wäscht. Das, was den Krystallen von der Mutterlauge noch anhängt, wird dadurch niedergeschlagen und die Krystalle werden unreiner, als sie waren. Sodann ist das Entfärben der Galle mit Thierkohle etwas durchaus Ueberflüssiges, zumal weil die Entfärbung der Galle dabei doch nie völlig gelingt, denn sie bleibt immer mehr oder weniger gelb; ausserdem werden hierdurch Stoffe entfernt, die noch zu untersuchen sind. Dagegen führt folgendes Verfahren vollkommen zum Ziel. Auf dem Wasserbade möglichst eingetrocknete Galle wird in absolutem Alkohol in der Wärme gelöst und dann wohl verschlossen einige Zeit hingestellt. Nachdem sie hierauf filtrirt worden ist, wird das Filtrat*)

*) Die Concentration des Filtrats war bei den von mir angestellten Versuchen meist so, dass auf 1 Theil schleimfreie Galle etwa 5 Theile Alkohol kamen.

von Neuem *erwärmt* und unter *Umschütteln* nach und nach so lange mit Aether versetzt, bis die Galle anfängt, reichlich als eine braune schmierige Masse ausgeschieden zu werden. Dann verschliesst man das Glas und stellt es mehrere Stunden ruhig hin, so lange, bis sich ein schwerflüssiger Bodensatz und eine darüberstehende, vollkommen klare, wenig gefärbte Flüssigkeit gebildet hat. Diese giesst man in ein reines, trockenes Glas und stellt sie mehrere Tage in die Kälte. Bildet sich dabei abermals im Anfang ein amorpher Niederschlag, so muss die Flüssigkeit nochmals abgegossen werden. Bei hinreichender Kälte krystallisirt dann daraus früher oder später vollkommen reines fellinsaures oder gallensaures Natron, das auch nicht mit einer Spur von den Kochsalzkrystallen verunreinigt ist, die Herrn Verdeil so viel zu schaffen gemacht haben. Bisweilen zögert die Krystallisation mit ihrem Eintritt, man muss dann Geduld haben; sie lässt sich nicht erzwingen. Sind indessen nur erst einige Krystalle angeschossen, so kann man ihre Menge sehr rasch vermehren, wenn man diese losstösst, so dass ihre Splitter in der Flüssigkeit herumtreiben. In diesem Falle erfolgt die fernere Krystallisation nur nicht so schön und regelmässig. Der braune Absatz, von dem man die Mutterlauge abgegossen, lässt sich in der angegebenen Weise noch ferner benutzen. Man löst ihn in der Wärme mit Alkohol wieder auf und verfährt wie früher. Hat man eine hinreichende Anzahl Krystalle beisammen, so bringt man sie in der Kälte auf ein Filter, bedeckt dieses und lässt die Flüssigkeit ziemlich ablaufen, dann aber breitet man das Filter rasch zwischen bereit gehaltenes Fliesspapier aus und presst einige Mal scharf aus. Die schneeweisse krystallinische Masse lässt sich dann leicht mit einem Spatel von dem Papier abkratzen, ohne dass dieses zerreisst. Schliesslich schüttet man die Krystalle in ein Glas mit weiter Mündung, welches dann sofort verschlossen werden muss. Alles dieses muss nur rasch und mit Umsicht geschehen, weil sonst die Krystalle leicht zerfliessen. Da es begreiflicher Weise von grosser Wichtigkeit war, ihre Bestandtheile kennen zu lernen, so übertrug ich die Analyse derselben früher einigen jungen geübten Chemikern von Fach, indem ich glaubte, dass eine von mir selbst veranstaltete Analyse vielleicht weniger Anerkennung finden würde, da die Chemie für den Anatomen und Physiologen bekanntlich nur eine Hülfs-

wissenschaft ist. Die Resultate dieser Analyse sind in meiner Monographie der Galle mitgetheilt worden und ich habe dort auch denjenigen Chemiker namhaft gemacht, welcher den hauptsächlichsten Antheil daran hatte. Die Analyse ergab:

Kohlenstoff	59,1	59,1
Wasserstoff	8,8	8,9
Stickstoff	1,4	
Schwefel	0,0	
Sauerstoff	25,5	
Natron	5,2	5,3.

Dass diese Analyse an saurem fellinsaurem Natron angestellt worden ist, thut natürlich nichts zur Sache. Herr Verdeil fand:

Kohlenstoff	59,87
Wasserstoff	8,91
Stickstoff	4,22
Schwefel	3,83
Sauerstoff	16,18
Natron	6,99

und berechnet dafür die Formel:

$$C_{44}\,H_{40}\,NSO_9\,NaO.$$

Vergleicht man beide Analysen mit einander, so findet man unerwarteter Weise für den Kohlenstoff und Wasserstoff fast dieselben Zahlen. Dagegen weichen die Angaben über den Stickstoff und Schwefelgehalt bedeutend ab, indem bei der durch mich veranlassten Analyse nur 1 p. C. Stickstoff, und Schwefel gar nicht gefunden wurde. Dieses brachte mich zu der Annahme, dass der Schwefel und Stickstoff jenem anderen Körper der Galle zugeschrieben werden müsse, welchen ich mit *Bilin* bezeichnet habe und der nur in geringer Menge vorkommt. Ich kann jedoch nicht umhin, jetzt zu glauben, dass damals bei der Untersuchung Fehler begangen worden sind, denn ich habe mich nun durch *eigene* Untersuchung davon überzeugt, dass der krystallisirbare Bestandtheil der Galle wirklich Schwefel enthält; somit dürfte denn die von Herrn Verdeil mitgetheilte Analyse die richtigere sein. Eine wiederholte Bestimmung des Schwefels und Stickstoffs werde ich später mittheilen, wenn zugleich einige Untersuchungen über Hunde- und Schweinegalle beendigt sind.

Im Octoberheft der Annalen finden wir auch die Elementaranalyse einer Schlangengalle. Sehr auffallend ist hier der bedeutend grössere Schwefelgehalt. Ist dieser richtig und eben so auch der von Verdeil in der Ochsengalle gefundene, so muss ent-

weder der von mir mit *Bilin* bezeichnete Körper ebenfalls schwefelhaltig sein, oder der krystallisirbare Bestandtheil der Galle hat bei verschiedenen Thieren eine verschiedene Zusammensetzung. Dieses zu ermitteln, habe ich mir zur Aufgabe gemacht und werde zu seiner Zeit in diesen Blättern darüber berichten.

XXIX.

Ueber den Gehalt des Blutes an kohlensaurem Alkali.

Vom

Professor Dr. **Lehmann.**

(Aus d. Bericht. d. K. S. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Leipzig. III.)

Der Gehalt des Blutes an kohlensaurem Alkali, welcher neuerdings von einigen Chemikern geläugnet, von anderen dagegen mit Bestimmtheit behauptet wurde, schien dem Verfasser, einem früher von ihm öfter wiederholten Versuche nach, ausser Zweifel. Bringt man nämlich frisches, geschlagenes Blut unter die Luftpumpe und evacuirt, so lange sich noch deutlich Gas entwickelt, lässt aber dann dem Blute etwas Essigsäure zufliessen, so wird bei erneuertem Evacuiren bei weitem mehr Gas sich entwickeln, als vor Zusatz der Säure; trotz der Oelschicht wird es so schäumen, dass es unfehlbar überströmt, wenn das Gefäss mehr als $\frac{1}{4}$ seines Rauminhalts Blut enthält.

Um die Quantitäten der gebundenen, nur vermittelst einer Säure extrahirbaren Kohlensäure im Blute zu bestimmen, wurden frischem geschlagenem Rindsblute von ausgewachsenen männlichen Thieren zunächst durch Wasserstoffgas und länger fortgesetztes Evacuiren die freien Gase entzogen; diess geschah auf die Weise, dass durch Quecksilberchloridlösung, destillirte Schwefelsäure und trockenes Kalihydrat gereinigtes Wasserstoffgas $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde lang durch das in einer ungefähr 2 bis $2\frac{1}{2}$ Pfd. fassenden Flasche befindliche, mit einer Oelschicht bedeckte Blut

geleitet wurde. Das entweichende Gas wurde nun durch folgendes System von Apparaten geführt. An den Blutrecipienten schloss sich eine kleinere Flasche an, deren Boden mit Oel bedeckt war, damit bei einem etwaigen Ueberschäumen des Blutes nicht der ganze Versuch gestört würde; an dieses Fläschchen war ein Kugelapparat gefügt, der mit Bleizuckerlösung und etwas Essigsäure erfüllt war; da bei den Temperaturen, die zu Anstellung dieser Versuche die günstigsten sind, d. h. zwischen + 25° und 34° C., das Blut sich oft ausserordentlich schnell zersetzt und Schwefelwasserstoff entwickelt, so diente diese Einrichtung nur dazu, einen Prüfstein für die Integrität des Blutes zu haben. Zwei Kugelapparate, mit destillirter Schwefelsäure erfüllt, dienten dazu, die besonders beim Evacuiren sich reichlich entwickelnden Wasserdämpfe aufzunehmen; die entweichende Kohlensäure wurde durch trockenes Kalihydrat bestimmt.

Nachdem einige Zeit Wasserstoffgas durch den beschriebenen Apparat geströmt war, wurde eine grössere, stark evacuirende Luftpumpe mit dem letztern verbunden und der zwischen dem Blutrecipienten und den Reinigungsapparaten des Wasserstoffs befindliche Hahn geschlossen. Das Auspumpen ward nun, wie kaum zu erwähnen nöthig, höchst vorsichtig und langsam vollführt, so dass etwa über 5 Pumpenzügen, nach welchen das Blut stärker zu schäumen begann, ziemlich eine halbe Stunde verging; dasselbe ward übrigens meist 3 Stunden lang fortgesetzt. Nachdem hierauf das ganze System von Apparaten wieder allmählig mit Wasserstoff erfüllt worden war, ward die Gewichtszunahme des Kaliapparats bestimmt und darauf letzterer wieder an seiner Stelle eingefügt.

Durch einen höchst einfachen Mechanismus ward nun Essigsäure in den Blutrecipienten geleitet, ohne dass dabei atmosphärische Luft zutreten konnte. Es ward nun ganz wie vor Zusatz der Essigsäure verfahren.

Die Ergebnisse von 10 solchen Versuchen stellen wir in folgender Tabelle zusammen.

	Menge des zu dem Versuche verwendeten Rindsblutes in Grammen.	Vor Essigsäurezusatz. Dauer der H-entwicklung.	Vor Essigsäurezusatz. Dauer des Auspumpens.	Vor Essigsäurezusatz. Gef. Kohlensäure.	Temperatur in ° C.	Nach Essigsäurezusatz. Dauer der H-entwicklung.	Nach Essigsäurezusatz. Dauer des Auspumpens.	Nach Essigsäurezusatz. Gef. Kohlensäure.	1000 Grm. Blut enthalten an freier CO_2.	1000 Grm. Blut enthalten an geb. CO_2.
1.	768	$1^h30'$	$2^h50'$	0,091	22—26	$1^h30'$	2^h40	0,545	0,118	0,7124
2.	1054	$1^h\ 5'$	$3^h\ 0'$	0,133	25—29	$0^h45'$	$2^h55'$	0,623	0,126	0,5927
3.	1025	$0^h35'$	$2^h55'$	0,135	23—30	$1^h\ 0$	$4^h\ 0'$	0,729	0,131	0,7110
4.	1120	$1^h50'$	$3^h\ 0'$	0,147	28—35	$0^h45'$	$3^h\ 5'$	0,770	0,131	0,6880
5.	1147	$1^h20'$	$2^h50'$	0,198	22—25	$0^h50'$	$3^h15'$	0,788	0,172	0,6700
6.	1152	$0^h15'$	$3^h\ 0'$	0,124	23—25	$0^h45'$	$3^h\ 0'$	0,752	0,107	0,6527
7.	1062	$1^h\ 0'$	$4^h\ 0'$	0,213	26—30	$0^h30'$	$3^h45'$	0,617	0,204	0,5810
8.	1168	$1^h\ 0'$	$3^h\ 5'$	0,120	28—31	$0^h45'$	$3^h10'$	0,786	0,102	0,6729
9.	1091	$0^h15'$	$3^h15'$	0,105	30—33	$0^h45'$	$2^h45'$	0,835	0,096	0,7653
10.	1026	$0^h20'$	$3^h\ 0'$	0,136	30—34	$0^h30'$	$3^h10'$	0,732	0,132	0,7134
Mittel aus diesen 10 Versuchen									0,132	0,6759

Berechnen wir die gefundenen Gewichtsverhältnisse auf das Volumen, so würden 1000 Cb. C. frisches, gut geschlagenes Rindsblut ungefähr 70 Cb. C. Kohlensäure durch rein mechanische Mittel verlieren, aber 360 Cb. C. nur durch Anwendung einer stärkeren Säure.

100 Grm. Blut würden diesen Versuchen nach 0,0676 Grm. gebundener Kohlensäure, oder, wenn wir diese an Natron gebunden annehmen dürfen, = 0,1628 Grm. einfach-kohlensaures Natron enthalten.

Da nach einer grössern Anzahl von mir gemachter Bestimmungen geschlagenes Rindsblut 21,5 p. C. fester Bestandtheile enthält, der Blutrückstand 3,58 p. C. Asche liefert und in dieser 86,8 p. C. lösliche Salze enthalten sind, so würden, wenn wir die oben gefundene, an Basen gebundene Kohlensäure der Rechnung zu Grunde legen, 100 Grm. festen Blutrückstands = 0,7572 Grm., 100 Grm. Asche = 21,148 Grm. oder 100 Grm. der löslichen Salze = 24,364 Grm. kohlensaures Natron enthalten müssen.

Um diese Berechnung zu controliren, dazu kann eine gewöhnliche Analyse der Asche des gesammten Blutes nicht dienen, wie Jedermann ersichtlich ist; ob z. B. die Asche des Blutes mehr oder weniger Kohlensäure, oder ob sie gar keine enthält, hängt lediglich von der Methode der Einäscherung, vom Temperaturgrade u. s. w. ab. Um den Einfluss der eiweissartigen Bestandtheile des Blutes, der Erdsalze und des Eisenoxydes, welche die Mischung der löslichen Salze des Blutes in der Asche wesentlich modificiren, möglichst zu eliminiren und die löslichen Blut-

salze ziemlich unverändert zu erhalten, wurden sämmtliche eiweissartige Bestandtheile des Blutes durch Erhitzen coagulirt und die von dem Coagulum abgelaufene und abgepresste Flüssigkeit (das Blut war vor dem Coaguliren mit der Hälfte seines Volumens Wasser vermischt und dann nicht auf ein Mal vollständig coagulirt worden) eingedampft und wiederholt von den während des Eindampfens sich abscheidenden Flocken oder Häuten abfiltrirt.

Fünf Versuche zeigten in verschiedenen Fällen den festen Rückstand jener Flüssigkeit folgendermaassen zusammengesetzt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Organische Bestandtheile	45,644	42,38	36,3	48,87	39,683
Erden der Asche (kein Eisen)	0,801	1,48	1,6	0,72	0,891
lösliche Salze	53,555	56,14	62,1	50,41	59,426.

Diesen Analysen nach scheint die Menge der unlöslichen Theile der Asche nicht in directer Proportion zu der Menge der in jenem Rückstande gebliebenen organischen Substanzen zu stehen, wie man vielleicht a priori schliessen zu dürfen geglaubt hätte.

Das Einäschern jener Residua wurde im Platintiegel bei der geringst möglichen Hitze vorgenommen; das Glühen wurde fortgesetzt, bis der Rückstand zusammensinterte oder an den heissesten Stellen des Tiegels dickflüssig wurde. Die noch kohlehaltige Masse ward mit destillirtem Wasser digerirt und die Kohle nebst den unlöslichen Salzen auf ein tarirtes Filter gegeben und hiernach Kohle und Erden durch Verbrennung bestimmt.

Wurden die löslichen Salze nach bekannten Methoden analysirt und die Kohlensäure derselben durch Fällen eines Theils derselben mit Chlorbaryum u. s. w. indirect bestimmt, so ergab sich in 3 verschiedenen Proben die Zusammensetzung jener Salze wie folgt:

	I.	II.	III.
Schwefelsaures Natron =	4,100	3,630	4,382
phosphorsaures Natron ($\dot{N}a_2\dddot{P}$) =	3,722	3,688	3,708
kohlensaures Natron =	15,830	18,052	16,626
Chloralkalien =	75,481	73,945	75,030.

Um jedoch die Menge der Kohlensäure in den löslichen Salzen (ohne dass dieselben erst aufgelöst und der Luft exponirt waren) unmittelbar zu bestimmen, wurden 2,637 Grm. der kohligen, gelinde geschmolzenen Asche in den bekannten Apparat von Fresenius zur Kohlensäurebestimmung gebracht; sie entwickelten = 0,179 Grm. Kohlensäure; da nun in jener Asche

nach einer besondern Analyse einer andern Quantität 2,5315 Grm. lösliche Salze und 0,1055 Grm. Erden und Kohle enthalten waren, so würden in 100 Th. dieser löslichen Salze = 7,071 Th. Kohlensäure oder 17,034 Th. kohlensaures Natron gefunden worden sein, eine Uebereinstimmung mit obigen Analysen, die kaum grösser sein kann. Nach einem zweiten Versuche entwickelten 100 Th. solcher löslichen Salze 7,792 Th. Kohlensäure, entsprechend 18,771 Th. kohlensauren Natrons.

Nach der aus der gebundenen Kohlensäure frischen Blutes hergeleiteten Bestimmung müssten in 100 Th. der löslichen Salze des Blutes etwas über 24 Th. kohlensaures Natron enthalten sein, während aus Vorstehendem sich ergiebt, dass 100 Th. der löslichen Salze der sogenannten Serumextractivstoffe ungefähr 17 Th. kohlensaures Natron enthalten.

Die Schlussfolgerungen ergeben sich aus den mitgetheilten Thatsachen von selbst.

XXX.

Ueber die saure Reaction des Magensaftes.

Vom

Professor Dr. Lehmann.

(Aus d. Bericht. d. K. S. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Leipzig, III.)

Die saure Reaction des Magensaftes fleischfressender Thiere, welche nach Prout's sehr genauen Versuchen nur freier Salzsäure zugeschrieben werden konnte, hat der Verf. schon früher von freier Milchsäure hergeleitet, indem er das Erscheinen freier Salzsäure bei Prout's Versuchen als die Folge der Zersetzung gewisser Chloride durch eine nicht flüchtige organische Säure annahm. In neuerer Zeit haben einige Chemiker, Pelouze, Bernard und Barreswill, und Thomson, durch sehr feine Versuche die Abwesenheit freier Salzsäure mit grosser Bestimmtheit, die Gegenwart freier Milchsäure aber wenigstens mit einiger Wahrscheinlichkeit dargethan.

Da in unserer Stadt vor einigen Monaten aller 2 bis 3 Tage aus sanitätspolizeilichen Rücksichten 3 bis 8 gesunde, herrenlose Hunde getödtet wurden, so war Gelegenheit gegeben, grössere Mengen von Magensaft zu erlangen, ohne zu der immer unangenehmen Operation einer sogen. Blondlot'schen Magenfistel seine Zuflucht nehmen zu müssen.

Um möglichst reinen Magensaft zu gewinnen, liess ich die Hunde 12 bis 16 Stunden ohne Nahrung und fütterte sie dann 10 bis 25 Minuten vor der Tödtung mit möglichst entfetteten und enthäuteten Knochen. Unmittelbar nach der Tödtung ward der Magen an Cardia und Pylorus unterbunden und aus dem Cadaver entfernt. Durch einen schiefen Schnitt mittelst der Scheere in der Nähe des Pylorus ward der Magen geöffnet und die Flüssigkeit herausfliessen gelassen, ohne dass der Magen dabei stark bewegt oder gepresst wurde. Der so gewonnene Magensaft war meist völlig klar, kaum opalisirend. Ich fand übrigens hierbei die von Blondlot zuerst gemachte Beobachtung bestätigt, dass der Magensaft sich nicht gleich dem Speichel augenblicklich ergiesst, sondern sich wenigstens in grösserer Quantität erst 10 bis 20 Minuten nach Ingestion von Nahrungsmitteln ansammelt.

Der Magen der Hunde von der Grösse eines Mopses enthielt 15 bis 40 Grm. von selbst ausfliessender Flüssigkeit, der grösserer Jagdhunde 30 bis 90 Grm.

Um mich von der Gegenwart oder Abwesenheit freier Salzsäure im Magensafte zu überzeugen, glaubte ich auf folgendem Wege zum Ziele zu gelangen: Der frische Magensaft ward in eine flache, breite Flasche gegossen und deren Oeffnung mittelst eines Korks verschlossen, in dessen Durchbohrung eine viermal im rechten Winkel gebogene Glasröhre eingelassen war; letztere war auf ihrer innern Oberfläche mit salpetersaurem Silberoxyd überzogen. Dieser Apparat ward unter die Luftpumpe neben trockenes Kalihydrat gebracht und nun ausgepumpt; die aus dem Magensafte entweichenden Dämpfe mussten somit über den Silbersalpeter streichen und dort die etwa entwickelte Salzsäure absetzen. Als der Magensaft so weit verdunstet war, dass er sirupös wurde, entwickelten sich fast mit einem Male Salzsäuredämpfe, deren Gegenwart sich durch das Undurchsichtigwerden und die Färbung des Silbersalzes alsbald zu erkennen gab. Zur Bestimmung des Chlorsilbers ward nach vollkommener Austrocknung des Magen-

saftrückstandes das Silbersalz mit destillirtem Wasser ausgespült, das unlösliche Chlorsilber, um es von möglichen Beimengungen anderer Silbersalze zu befreien, mit Salpetersäure ausgekocht und dem Gewichte nach bestimmt. Als Beispiel eines solchen Versuchs führe ich folgende Bestimmungen an. 20,465 Grm. nur schwach opalisirenden Magensaftes eines eben getödteten grössern, ausgewachsenen Hundes wurden in dem beschriebenen Apparate eingedunstet; es wurden 0,379 Grm. fester Rückstand und 0,101 Grm. Chlorsilber erhalten, welche 0,0257 Grm. Chlorwasserstoff entsprechen. Demnach enthielten 100 Th. dieses Magensaftes an:

Festem Rückstand	=	1,808 Th.
Chlorwasserstoff	=	0,125 „
Wasser	=	98,067 „

Zu 100 Th. festen Rückstandes im Magensafte würden demnach 6,946 Th. wasserfreier Salzsäure gehören.

Dieser und andere mit ziemlich gleichem Resultate angestellte Versuche würden demnach beweisend für die Gegenwart freier Salzsäure im Magensafte sein, wenn nicht freie Milchsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur, sobald sie stärker concentrirt wird, gewisse Chloride zu zersetzen im Stande wäre. In Bezug hierauf angestellte directe Versuche lehrten mich, dass namentlich Chlorcalcium und Chlormagnesium (nicht aber Chlorkalium oder Chlornatrium) leicht durch Milchsäure bei grösserer Concentration auch in mittlerer Lufttemperatur zerlegt werden. Nehmen wir diese Thatsache als im Obigen geschehen an, so würden in 100 Th. Magensaft 0,163 Th. Chlorcalcium durch 0,309 Th. Milchsäurehydrat zersetzt worden sein und somit jene 0,125 Th. Salzsäure geliefert haben.

Ich unterlasse es, an diesem Orte die weiteren Untersuchungen über die organischen und unorganischen Bestandtheile des Magensaftes auseinanderzusetzen, da der Gegenstand dieser Mittheilung hauptsächlich den Nachweis freier Milchsäure im Magensafte der Fleischfresser betrifft.

Da mir zu diesen Versuchen allein der Magensaft von mehr als 20 Hunden zu Gebote stand, so durfte ich hoffen, jene freie organische, nicht flüchtige Säure in solcher Menge rein darzustellen, um sie nach allen chemischen Mitteln genau untersuchen zu können. Zunächst concentrirte ich im Vacuum neben Schwefelsäure den Magensaft bis etwa auf $\frac{1}{12}$ seines Volumens und mischte

dann die rückständige Flüssigkeit mit dem dreifachen Volumen Spiritus (85 p. C.); die filtrirte Flüssigkeit ward jetzt aufbewahrt, bis eine grössere Menge Magensaft in ähnlicher Weise gesammelt war. Die spirituösen Lösungen wurden nun bis zur dünnen Sirupsconsistenz verdunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Das alkoholische Extract ward endlich mit Aether ausgezogen; der Rückstand des ätherischen Auszugs stellte eine gelbliche, viel Oeltropfen zeigende, scharf sauer reagirende und stechend scharf riechende Flüssigkeit dar. Diese ward zur Entfernung der freien Fette mit Wasser gemischt und auf ein feuchtes Filter gegeben. Die filtrirte Flüssigkeit schied bei stärkerem Concentriren von Neuem Oeltropfen aus; mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, Chlorbaryum u. s. w. gab sie keinen Niederschlag, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd eine beim Schütteln verschwindende Trübung, Silbersolution einen käsigen Niederschlag; der Hauptbestandtheil dieser Flüssigkeit war noch mit Salmiak und einer Fettsäure gemengt, von der ich nicht nachzuweisen vermochte, welcher der Redtenbacher'schen Buttersäuren sie entsprach.

Jene Flüssigkeit ward nun theils mit Kalk-, theils mit Talkerde gesättigt und die entstandenen Salze durch wiederholtes Umkrystallisiren in Alkohol und Wasser gereinigt; die Beschreibung der Eigenschaften dieser und anderer aus diesen dargestellter Salze unterlasse ich, indem ich als wichtigsten Beweis der Identität dieser Säure mit der Milchsäure hier nur die Zusammensetzung des vollkommen reinen Talkerdesalzes anführen kann.

0,126 Grm. des lufttrockenen Talkerdesalzes wurden im Vacuum bei + 130° C. entwässert und verloren 0,027 Grm. an Gewicht; beim Einäschern des Rückstandes wurden 0,021 Grm. Talkerde erhalten. Diess stimmt fast vollkommen mit der Zusammensetzung der milchsauren Talkerde überein, wie aus folgender Vergleichung ersichtlich:

		In 100 Th.	At.	Berechnet.
Talkerde	= 0,021 Grm.	= 16,666	1	16,085
Milchsäure	= 0,027 „	= 61,906	1	62,936
Wasser	= 0,078 „	= 21,428	3	20,979
	0,126 Grm.			

Um nun auch die Magenflüssigkeit nach dem Genusse thierischer Nahrungsmittel untersuchen zu können, fütterte ich nüchterne, gesunde Hunde 20 bis 45 Minuten, bevor sie getödtet

wurden, mit frischem, möglichst fettarmem Pferdefleisch. Nach der Tödtung der Thiere verfuhr ich ziemlich auf dieselbe Weise wie oben, nur mit dem Unterschiede, dass ich den aus dem angeschnittenen Magen von selbst ausfliessenden Saft analysirte und dann andererseits auch jene saure Flüssigkeit untersuchte, die durch Auslaugen der Magencontenta der Thiere mit destillirtem Wasser gewonnen ward.

7,925 Grm. eines solchen von selbst aus dem Magen ausgeflossenen und dann filtrirten Saftes hinterliessen 0,444 Grm. festen Rückstand (= 5,602 p. C.); derselbe hat also eine ganz andere Zusammensetzung, enthält bereits aufgelöste Nahrungsstoffe, die auf Zusatz von Alkohol durch ein starkes Präcipitat oder beim Abdampfen durch Bildung von gelbbräunlichen Häuten sich zu erkennen geben. Auch hier muss ich die weitere Untersuchung dieser Flüssigkeit übergehen, indem ich mich nur auf die Bemerkung beschränke, dass dieser Magensaft nach dem oben beschriebenen Verfahren unter der Luftpumpe keine Salzsäure ausstösst.

Die Milchsäure liess sich aus diesem Magensafte eben sowohl als aus der ausgelaugten Flüssigkeit fast auf demselben Wege darstellen wie aus dem unvermischten Magensafte. Auch aus der hieraus gewonnenen Säure wurden verschiedene, mit den entsprechenden milchsauren Salzen völlig übereinstimmende Verbindungen dargestellt. Die physikalischen und krystallographischen Eigenschaften waren vollkommen gleich, das Kupferoxydsalz zeigte auch gegen Aetzkali sowohl als gegen Kalkmilch die nach Pelouze das milchsaure Kupferoxyd charakterisirenden Reactionen.

Folgende zwei Analysen des Talkerdesalzes beweisen die Gegenwart der Milchsäure auf das Evidenteste; das Salz der einen Probe war aus dem spontan aus dem Magen nach Fleischkost abgelaufenen Safte dargestellt, das Salz der anderen Probe aus der ausgelaugten Fleischflüssigkeit.

	I.		II.	
Talkerde	= 0,033 Grm.	= 16,666	0,038 Grm.	= 15,966
Wasser	= 0,042 „	= 21,212	0,050 „	= 21,008
Milchsäure	= 0,123 „	= 62,122	0,150 „	= 62,026
	0,198 Grm.	100,000	0,238 Grm.	100,000.

Ein paar Elementaranalysen solcher Salze werden die Beweiskraft dieser Thatsachen noch erhärten.

XXXI.
Statische Untersuchungen über die Verdauung.

Von

Boussingault.

(*Ann. de Chim. et de Phys. T. XVIII. 3. Sér. p.* 445.)

Im Laufe meiner Untersuchungen über die Entwickelung des Fettes im Thierkörper hatte ich Gelegenheit, die Beobachtung zu machen, dass der dem Magen einer Ente entnommene Reis mehr Fett an Aether abgab, als in dem natürlichen an und für sich enthalten war. Die Sache war zwar von weiter keiner Bedeutung, denn es ist leicht möglich, dass die Stärke leichter in dem Kropfe aufgelöst wird als das Fett und dass das letztere somit gewissermaassen nur concentrirt war. Als ich aber fand, dass der trockene Chymus des Dünndarmes immer noch gegen 5 p. C. Fett enthielt, wenn schon aus dem Reis selbst nur einige Tausendtel davon ausgezogen werden konnten, unterwarf ich diese Thatsache einer genaueren Untersuchung, denn sie musste beweisen, entweder dass die Bestandtheile der Nahrungsmittel unmittelbar durch ein verschiedenes, den Verdauungsorganen eigenthümliches Vermögen, sie zu absorbiren, aufgenommen würden, oder dass die ganze Menge des Fettes, welche in den Verdauungsorganen enthalten war, diejenige, welche durch die Nahrungsmittel in dieselben gebracht wurde, überstiege, und in diesem Falle war zu untersuchen, ob der Ueberschuss von der Stärke oder vom Eiweissgehalte des Reises herrührte.

In dieser Beziehung habe ich die Untersuchungen unternommen, deren Resultate ich in Folgendem mittheile. Ich habe bei Ausführung derselben vorzugsweise im Auge gehabt, die Gewichtsmengen der eingenommenen Nahrung mit denen der verdauten oder in Verdauung begriffenen zu vergleichen und durch den Verlust diejenige Menge zu finden, welche in dem Organismus aufgenommen oder durch die Respiration ausgeschieden worden. Die Schlüsse, zu welchen mich meine Versuche geführt haben, scheinen mir einiges Licht über gewisse, bisher dunkle Punkte der Ernährung zu verbreiten.

Die Versuche wurden mit Enten angestellt. Bei Versuchen dieser Art ist es ein grosser Vortheil, die Nahrung den Thieren beibringen zu können, ohne es ihrer Willkühr zu überlassen, denn der Hunger treibt sie doch nicht so weit, dass sie jede beliebige Substanz als Nahrung aufnehmen.

Die Methode, welche ich im Allgemeinen befolgte, bestand darin, die Enten im Verlauf von 36 Stunden ohne Nahrung zu lassen, wobei ihnen Wasser in beliebiger Menge gegeben wurde. Hierauf wurden sie genudelt und dann in ein Gefäss gebracht, welches so eingerichtet war, dass man die Auswürfe der Thiere leicht sammeln konnte. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit wurden die Thiere dann getödtet und die in ihren verschiedenen Organen enthaltene Nahrung herausgenommen. Diese wurde vor und nach dem Trocknen gewogen, darauf mit Aether ausgezogen, aus dem Rückstand, welchen die Aetherlösung hinterliess, wurde das in Wasser Lösliche mit heissem Wasser ausgezogen und die Fettsubstanz nach vollkommenem Austrocknen gewogen.

Es war für den beabsichtigten Zweck nöthig, die Menge der Substanzen zu kennen, welche zu Anfang der Versuche noch in den Eingeweiden der Thiere vorhanden waren, nachdem das Thier anderthalb Tage gehungert hatte. Eben so musste ich während der Hungerzeit der Thiere das Gewicht der Extremente und den Fettgehalt derselben bestimmen. Diese vorläufigen Versuche ergaben das merkwürdige Resultat, dass ein Vogel, der nur Wasser statt der Nahrung erhält, eine Quantität fester Substanzen im Darmcanal enthält, deren Gewicht von dem eines reichlich ernährten Thieres nicht viel abweicht.

Erster Versuch. Die Ente wurde, nachdem sie 36 Stunden gehungert hatte, getödtet.

In dem Vormagen fand sich eine geringe Menge einer klebrigen, gelben und sauren Substanz und im Magen einige Körner Sand. Der Dünndarm war mit einer sich in's Braune ziehenden Materie angefüllt, die ganz gleichförmig, schwach sauer und von der Consistenz des Honigs war. Der Dickdarm und der Mastdarm waren fast leer. Die beiden Coeca enthielten eine grüne flüssige und stinkende Substanz. Die in den letzten 24 Stunden gefallenen Auswürfe wogen getrocknet 2,74 Grm. Es wurden entnommen:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett.
Aus dem Ventrikel, dem Kropf und den Eingeweiden	10,82 Grm.	2,29 Grm.	0,105 Grm.
Excremente in 24 Stunden	„	2,74 „	0,055 „
		Normales Fett	0,160 Grm.

Zweiter Versuch. Die Ente wurde nach 36 Stunden Hungerzeit getödtet.

Es wurden erhalten:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett.
Aus dem Ventrikel und dem Magen	1,40 Grm.	0,30 Grm.	0,145 Grm.
aus den Eingeweiden	9,10 „	2,20 „	
die Coeca enthielten	1,29 „	0,21 „	Spuren
Excremente in 24 Stunden	. . . . . .	2,71 „	
unlöslicher Theil derselben	1,19 „	. . . . . .	0,031 „
löslicher Theil der Excremente	1,52 „		
		Normales Fett	0,176 Grm.

Aus dem unlöslichen Theile der Excremente wurden 0,27 Grm. Harnsäure erhalten.

Dritter Versuch. Die Ente wurde nach 36 Stunden Hungerzeit getödtet.

Es wurden erhalten:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett.
Aus dem Ventrikel, dem Magen und den Eingeweiden	10,00 Grm.	2,10 Grm.	0,12 Grm.
Excremente in 24 Stunden	„	2,80 „	0,05 „
			0,17 Grm.

Vierter Versuch. Die Ente wurde mit Thon genudelt.

Durch diesen Versuch sollte entschieden werden, ob die Einführung einer nicht verdaulichen Substanz eine grössere Fettabsonderung bewirke als bei den vorigen Versuchen.

Es wurde eine Ente, welche 36 Stunden lang gehungert hatte, zweimal mit einer Nudel von feuchtem Thon gestopft. Nach 5 Stunden wurde diese Thonmasse in Form langer Cylinder, von einer gelben, sauren Flüssigkeit in grosser Menge begleitet, ausgeworfen. Das Thier wurde 24 Stunden nach dem Anfange des Versuchs getödtet. Es wurden gefunden:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett.
Im Ventrikel und im Magen	„	„	„
Substanz der Coeca und der Eingeweide	11,45 Grm.	2,85 Grm.	0,125 Grm.
Excremente		18,40 „	0,055 „
		Normales Fett	0,180 Grm.

Die Menge des in diesem Falle erhaltenen Fettes ist von der in den drei vorigen Versuchen erhaltenen nicht verschieden.

Das Fett, welches aus dem Darmcanal einer Ente nach 36 Stunden Hungers gewonnen wurde, beträgt im Mittel 0,17 Grm. und die trockene Substanz der Eingeweide 2,36 Grm. Die in 24 Stunden ausgeworfenen Excremente betragen 2,75 Grm. Die Harnsäure in diesen Auswürfen beträgt nach einer Bestimmung 0,27 Grm.

In den folgenden Versuchen sind die Zahlen, welche die Mengen des Fettes und die der Eingeweidesubstanz ausdrücken, als constant betrachtet. Das Gewicht der normalen Excremente wurde der Dauer des Versuchs entsprechend corrigirt.

Fünfter Versuch. Die Ente wurde mit Reis genudelt.

Um 7 Uhr 30 Min. wurde eine Ente mit 71 Grm. rohem Reis gefüttert, der vorher einige Zeit lang gewässert war. Abends wurden zu derselben Stunde noch 80 Grm. Reis nachgegeben. Des folgenden Tages um 7 Uhr 30 Min. wurde das Thier getödtet. Im Oesophagus fand sich vollkommen unangegriffener Reis, dessen Gewicht 21 Grm. betrug. Der Reis enthielt in der Gestalt, in welcher er dem Thiere gereicht wurde, 0,864 Grm. trockener Substanz und 0,004 Grm. Oel. Die ganze Menge des trockenen Reises, welche verdaut war und die aus der gegebenen und im Oesophagus befindlichen abgeleitet werden kann, betrug 112,32 Grm.

In dem Vormagen waren die Nahrungsmittel noch zu erkennen, ein jedes Korn war von einer klebrigen Flüssigkeit eingehüllt, welche sauer reagirte und von gelber Farbe war, und es fand sich darin eine Paste von derselben Farbe; sie war homogen ein wenig trocken und reagirte schwach sauer. Der Dünndarm war mit einer gelben, ziemlich flüssigen Materie angefüllt, welche das Lakmuspapier röthete; sie wurde, so wie sich das Eingeweide mehr vom Magen entfernte, immer mehr fest, und im Dickdarm war nur noch eine geringe Menge einer dunkelgelben, dicken, fast braunen Masse enthalten; die Coeca waren mit einer grünen, dicken und stinkenden Materie gefüllt. Die sehr flüssigen Excremente, welche sehr sauer reagirten, enthielten etwas von der grünen Materie der Coeca; Harnsäure konnte

darin kaum nachgewiesen werden. Es wurden aus den verschiedenen Organen erhalten:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett.
Aus dem Vormagen	3,78 Grm.	1,70 Grm.	0,045 Grm.
aus dem Magen	8,00 „	4,42 „	
aus dem Dünndarm	14,25 „	3,95 „	0,155 „
aus dem Dickdarm	0,37 „	0,15 „	
Excremente	„	4,94 „	0,140 „
		14,56 Grm.	

Gesammtquantität des gelben, sehr leicht schmelzbaren Fettes		0,340 Grm.
davon abzuziehen an normalem Fett		0,17 „
	Differenz +	0,17 Grm.
der verdaute Reis enthielt an Fett		0,52 Grm.
	Differenz —	0,35 Grm.

Demnach hat das Thier 0,35 Grm. dem Nahrungsmittel angehöriges Fett in 24 Stunden entnommen und sich angeeignet, es beträgt etwa 1 Centigramm in der Stunde.

Assimilation oder Verbrennung des Nahrungsmittels durch die Respiration.

Aus dem Darmcanal wurden entnommen	14,56 Grm.
normale Eingeweidesubstanz und Excremente	5,02 „
Substanzen, welche sich in den Eingeweiden und den Excrementen fanden	9,54 Grm.
trockener verdauter Reis	112,32 „
assimilirt oder in 24 Stunden verbrannt	102,78 Grm.
stündlich	4,28 „

Die Zusammensetzung des wasserfreien Reises ist folgende:

Stärke oder analoge Substanzen	89,20 Grm.
Eiweiss	8,68 „
fette Materie	0,46 „
Lignin und Cellulose	1,10 „
Mineralsubstanzen	0,56 „
	100,00 Grm.

In den 4,28 Grm. stündlich assimilirter Nahrung sind 3,82 Grm. Stärke und 0,37 Grm. Eiweiss enthalten, Substanzen, welche zusammengenommen 2 Grm. Kohlensäure enthalten. Wir wollen prüfen, ob diese Menge zur Respiration ausreicht.

In einer frühern Arbeit habe ich gezeigt, dass eine Ente, welche 1,33 Kilogrm. wiegt, täglich 42 Grm. Kohle verbrennt. Die Enten, welche zu diesen Versuchen genommen wurden, wogen durchschnittlich 1,09 Kilogrm. Man kann daher annehmen, dass sie täglich 30 Grm. Kohle oder stündlich 1,25 Grm. ver-

brannten. Es sind daher die 2 Grm. Kohle, welche in der aufgenommenen Nahrung enthalten waren, vollkommen für die Respiration ausreichend. Auch bestätigt dieses ein anderer Versuch, bei welchem eine Ente, die 1,23 Kilogrm. wog, mit einer geringern Ration Reis ernährt wurde. Ich wiederholte den Versuch und liess ihn kürzere Zeit dauern.

Sechster Versuch. Eine andere mit Reis ernährte Ente.

Um 7 Uhr 30 Min. Morgens wurde angefangen, das Thier mit gequelltem Reis zu füttern, und um 4 Uhr Nachmittags wurde der Rest gegeben. Um 10 Uhr Abends wurde das Thier getödtet. Es waren 100 Grm. eingeführt, wovon aber 12,55 im Oesophagus wiedergefunden wurden, so dass die Menge des verdauten Reises auf 87,45 oder auf 75,56 Grm. trockener Substanz zu reduciren ist.

Man fand:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett.
Im Ventrikel und im Magen	13,83 Grm.	9,76 Grm.	0,065 Grm.
in den Eingeweiden	23,63 „	5,41 „	0,280 „
die Coeca enthielten (grüne alkalische Materie)	„	0,27 „	
Excremente	„	2,00 „	0,085 „
		17,44 Grm.	
Gesammtmenge des Fettes			0,43 Grm.
normales Fett			0,17 „
		Differenz +	0,26 Grm.
Fett in den 87,45 Grm. eingeführtem Reis			0,35 „
		Differenz —	0,09 Grm.

Assimilation oder Verbrennung des Nahrungsmittels.

Aus dem Darmcanal entnommen oder ausgeworfen	17,44 Grm.
normale Eingeweidesubstanz und Excremente	4,08 „
Substanzen, welche in den Eingeweiden und Excrementen gefunden wurden	13,36 Grm.
verdaut an trockenem Reis	75,56 „
assimilirt oder verbrannt in 15 Stunden	62,20 „
stündlich	4,15 „

Diese beiden Resultate laufen auf dasselbe hinaus; die vom Organismus aufgenommene Menge an Nahrung ist so ziemlich dieselbe, nur ist die fehlende Menge des Fettes im sechsten Versuche, welche die in dem eingeführten Nahrungsmittel ergänzen muss, geringer. Man kann aber voraussetzen, dass die Absorption der fetten Materien grösser ist, als es die Beobachtung

ergiebt; es genügt in der That nicht, weniger Fett zu finden, als in den Nahrungsmitteln enthalten war, um darauf den Schluss zu stützen, dass kein Fett während der Verdauung gebildet sei. Selbst eine vollkommene Gleichheit unter eingeführtem und wiedergewonnenem Fett macht es noch wahrscheinlich, dass Fett gebildet ist, denn es ist natürlicher, anzunehmen, dass von dem Fett etwas vom Darmcanal aufgesogen wurde. Um auszumitteln, wie viel Fett von einem Nahrungsmittel vom Darmcanal aufgenommen wird, habe ich einige Versuche angestellt.

Siebenter Versuch. Eine Ente wurde mit Käse genudelt.

Der Käse wurde aus abgerahmter Milch dargestellt, fest ausgedrückt und enthielt in diesem Zustande 0,368 Grm. trockene Substanz und 0,074 Grm. Butter. Unter seinen Bestandtheilen befand sich nothwendig auch Milchzucker, weil er unausgewaschen unter die Presse gebracht wurde.

Von 9 Uhr 30 Min. an bis 4 Uhr Abends wurden einer Ente 120 Grm. ausgepresster Käse beigebracht, worin 42,96 Grm. fester Käse enthalten sind. Das Thier wurde um 9 Uhr Abends getödtet. Im Oesophagus befanden sich noch einige Stücken Käse, deren Gewicht nach vollkommenem Austrocknen 4,93 betrug. Im Ventrikel befand sich ein gröblicher Brei, der Kropf enthielt eine flüssige, sauer reagirende Paste. In den ersten Theilen des Dünndarmes befand sich eine Flüssigkeit von denselben Eigenschaften derjenigen, welche im Magen enthalten war. Weiterhin hatte der Chymus eine grüne Farbe bei übrigens derselben Consistenz und derselben sauren Reaction. Im Dickdarm befand sich eine dicke grüne Paste, welche kaum merklich sauer reagirte und von stinkendem Geruche war. Während der Dauer des Trocknens der aus den Eingeweiden herausgenommenen Massen entwickelte sich, namentlich gegen das Ende derselben hin, ein Geruch nach gebratenem Fleisch. Diesen Geruch habe ich jedes Mal bemerkt, selbst beim Trocknen der von ausgehungerten Thieren entnommenen Eingeweidesubstanzen. Die Excremente waren sehr flüssig und mit Harnsäure beladen.

Es wurden gewonnen:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett.
Aus dem Ventrikel u. dem Magen	10,73 Grm.	4,68 Grm.	0,58 Grm.
aus den Eingeweiden	15,25 „	3,25 „	0,82 „
Excremente	„	5,00 „	0,14 „
		12,93 Grm.	

Gesammtmenge des Fettes	1,54 Grm.
normales Fett	0,17 „
Differenz +	1,37 Grm.
in 38,03 Grm. eingeführtem Käse dem Thiere beigebrachtes Fett	7,87 „
im Verlauf von 11½ Stunden absorbirtes Fett	6,50 Grm.
stündlich	0,57 „

Assimilation oder Verbrennung des Nahrungsmittels.

Aus dem Darmcanal entnommene oder ausgeworfene Substanzen	12,93 Grm.
normale Eingeweidesubstanzen und Excremente	3,67 „
in den Eingeweiden und den Excrementen gefund. Substanzen	9,26 Grm.
an trocknem verdautem Käse	38,03 „
assimilirt oder in 11½ Stunden verbrannt	28,77 „
stündlich	2,50 „

Die 2,50 Grm. Nahrungssubstanz, welche assimilirt wurden, können sich nach dem, was so eben vorausging, in 0,57 Fett, worin 0,46 Grm. Kohle, und in 1,93 Caseïn, worin 1,04 Grm. enthalten sind, zersetzen. Es gehen daher 1,5 Grm. Kohle stündlich in den Ernährungsprocess ein. Diese Zahl ist übrigens ein Minimum, denn die ausgeschiedene Harnsäure enthält in einem gleichen Gewichte weniger Kohle als das Caseïn, welches zu seiner Bildung beiträgt. 1,5 Grm. Kohle aber ist schon mehr als hinreichend, um den Athmungsprocess zu unterhalten. Ich füge noch hinzu, dass das assimilirte Fett nicht blos Kohle in den Organismus bringt, sondern auch Wasserstoff, welcher an der Erzeugung der thierischen Wärme Theil hat. Ausserdem ist aber der Käse sehr nahrhaft, denn er bewirkt bei den jungen Thieren sehr bald eine schnelle Fett- und Fleischbildung.

Aus dem Vorhergehenden hat man ersehen, dass aus einer so nahrhaften Substanz, wie es der Käse ist, 0,57 Grm. Fett stündlich aufgenommen werden, wenn es zu einigen Procenten in einem stickstoffhaltigen Körper enthalten ist. Es musste nun noch interessant sein, die Grenze dieser Absorption von Fett zu suchen, indem man eine wesentlich nur aus Fett bestehende Materie als Nahrung giebt.

Achter Versuch. Eine mit Speck genudelte Ente.

Der geräucherte Speck, der zu diesen Versuchen diente, enthielt:

Fett	96,3 Grm.
Zellgewebe	1,0 „
Salz	1,0 „
Feuchtigkeit	1,7 „
	100,0 Grm.

Um 8 Uhr Morgens fing man an, das Thier zu nudeln. Es erhielt 50 Grm. Speck und wurde um 8 Uhr Abends getödtet, nachdem man sich überzeugt hatte, dass im Kropfe nichts mehr davon enthalten war. Im Magen fand sich nur noch eine gelbe saure Materie; in den Eingeweiden ein ziemlich flüssiger Chymus, der indessen in dem Dickdarm hellgrau und dicklicher, undurchsichtig und schwach sauer war. Die beiden Coeca enthielten eine grüne stinkende Materie. Die Excremente waren sehr reichlich, denn das Thier hatte viel Wasser aufgenommen. Sie waren sauer und mit einer Lage von einem festen Fette bedeckt.

Es wurden wiedererhalten:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett.
Aus dem Ventrikel u. dem Magen	0,40 Grm.	0,10 Grm.	} 0,67 Grm.
aus den Eingeweiden	16,89 „	3,09 „	}
die beiden Coeca enthielten	1,00 „	0,84 „	0,71 „
Excremente	„	38,47 „	
		42,50 Grm.	

Gesammtmenge des Fettes +	38,25 Grm.
normales Fett	0,17 „
Differenz +	38,08 Grm.
in dem eingeführten Specke befanden sich an Fett	48,15 „
in 12 Stunden absorbirtes Fett	10,07 „
stündlich	0,84 „

Assimilation oder Verbrennung des Nahrungsmittels.

Aus dem Darmcanal entnommen oder ausgeworfen	42,50 Grm.
Eingeweidesubstanzen und normale Excremente	3,85 „
in den Eingeweiden u. den Excrementen gefundene Substanzen	38,65 Grm.
eingeführter wasserfreier Speck	49,15 „
assimilirt oder verbrannt in 12 Stunden	10,50 Grm.
stündlich	0,88 „

Es waren also in jeder Stunde 0,84 Grm. Fett absorbirt. Diese Menge übersteigt diejenige nicht sehr, welche der frühere Versuch ergab, als in 125 Grm. Reis, die dem Thiere gegeben waren, 60 Grm. Butter enthalten waren. Die bei jenem Versuche

in einer Stunde aufgenommene Menge an Fett betrug 0,81 Grm. Bei Vergleichung der trockenen Nahrungsmittel mit den aus dem Darmcanal wiedergewonnenen findet man, dass das Fett allein absorbirt wurde. Das Fett des Speckes allein ist eine ungenügende Nahrung, nicht allein, weil es nicht genug stickstoffhaltige Materien enthält, sondern auch, weil es nicht genug an verbrennlichem Material in den Organismus bringt, um die Respiration zu unterhalten. Die 0,88 Grm. Speck, welche in einer Stunde aufgenommen wurden, enthalten höchstens 0,7 Grm. Kohle, während in derselben Zeit ein Thier 1,25 Grm. verbrennt.

Man sieht ferner, dass von dem Fette nicht mehr aufgenommen wird, wenn es mit Stärke zugleich oder wenn es für sich in den Organismus gebracht wird. Ich musste noch untersuchen, ob es sich auch eben so verhielte, wenn man stickstoffhaltige, innig mit Fett verbundene Substanzen reichte, welche Bedingungen bei den sehr ölreichen Samen Statt haben.

Neunter Versuch. Eine mit Cacao genudelte Ente.

Mit Leinsamen oder Rübsamen versuchte Experimente missriethen, indem die Körner den Thieren in die Luftröhre traten. Aus diesem Grunde wurde ein Versuch mit Cacao unternommen.

Die angewandte Frucht enthielt:

Mit Aether ausziehbares Fett	48,4 Grm.
Legumin und Albumin	20,6 „
in Wasser lösliche Substanzen	13,4 „
Lignin und Cellulose	9,6 „
Wasser	8,0 „
	100,0 Grm.

Das Theobromin habe ich nicht bestimmt. Nachdem ich Legumin und Albumin gefunden hatte, habe ich diese Materien durch eine Stickstoffbestimmung gefunden.

Um 10 Uhr Morgens wurde angefangen, das Thier zu füttern, und um 10 Uhr Abends wurde es getödtet. Innerhalb dieser Zeit hatte das Thier 60 Grm. der Frucht erhalten. Im Kropfe fanden sich 4 Grm. der Substanz (nachdem sie getrocknet war) wieder. Die Excremente hatten eine chocoladebraune Farbe und cylindrische Gestalt; der flüssige Theil derselben, der in reichlicher Menge vorhanden war, weil das Thier viel Wasser bekommen hatte, war von gelber Farbe und zeigte keine saure

Reaction. Der Ventrikel und der Magen enthielten eine braune Paste, die trocken und sauer war. Der Chymus war nicht gleichförmig, in manchen Theilen war er milchig, in anderen, namentlich in dem Dickdarm, war er von der Consistenz der Chocolade, und in der ganzen Länge des Darmcanals hinunter zeigte sich eine saure Reaction.

Man fand:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett.
Im Ventrikel, dem Dünndarm und in den Eingeweiden	14,00 Grm.	3,05 Grm.	1,00 Grm.
Excremente	„	21,90 „	11,40 „
		24,95 Grm.	
Fett			12,40 Grm.
normales Fett			0,17 „
Differenz +			12,23 Grm.
46 Grm. Cacao in trocknem Zustande enthielten an Fett			22,27 „
in 12 Stunden absorbirtes Fett			10,04 Grm.
stündlich			0,83 „

Assimilation oder Verbrennung des Nahrungsmittels.

Aus dem Darmcanal entnommen und ausgeworfen	24,95 Grm.
Eingeweidesubstanz und normale Excremente	3,85 „
in den Eingeweiden und den Excrementen wiedergefundene Substanzen	21,10 Grm.
eingeführter trockner Cacao	42,32 „
assimilirt oder verbrannt in 12 Stunden	21,22 Grm.
stündlich	1,77 „

0,83 Grm. Cacaobutter enthalten ungefähr 0,66 Grm. Kohlenstoff. 1 Grm. Legumin, welches die in 1 Stunde assimilirte oder verbrannte Menge der Nahrungsmittel ergänzt, enthält davon 0,51 Grm., man hat daher in den in 1 Stunde in den Organismus gebrachten Nahrungsmitteln 1,17 Grm. Kohle. Diese Zahl liegt der von 1,25 Grm., welche die zur Respiration nöthige Menge Kohle ausdrückt, sehr nahe, ist aber noch immer genug davon verschieden. Da man den Cacao als eine sehr nahrhafte Substanz ansieht, so stellte ich noch einen Versuch damit an.

Zehnter Versuch. Eine zweite mit Cacao gemudelte Ente.

Von Morgens früh 7 Uhr an bis 1 Uhr Nachmittags erhielt eine Ente 31,7 Grm. Cacao. Nach der Tödtung entnahm man dem Kropfe wieder 8 Grm. der Substanz, es blieben 23,7 Grm. für das Gewicht des verdauten Cacao.

Es wurden erhalten:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.
Aus dem Ventrikel und Magen	6,09 Grm.	2,89 Grm.
aus den Eingeweiden	28,20 „	4,60 „
Excremente	„	9,90 „
		17,39 Grm.
normale Eingeweidesubstanzen und Excremente		14,34 „
trockner eingeführter Cacao		21,80 „
		7,46 Grm.
in einer Stunde		1,24 „

Diese Zahl liegt von der beabsichtigten noch weiter entfernt als die vorige. (?) In Bezug auf das Fett aber zeigen die Versuche, dass die in einer gewissen Zeit absorbirte Menge desselben dieselbe bleibt, selbst dann noch, wenn die Menge des eingeführten Nahrungsmittels Ueberfluss an Fett enthält. Während der Cacao die Hälfte seines Gewichtes an Fett enthält, so giebt er eben so wie der mit Butter vermischte Reis und der Speck nur 8 Decigrm. Fett an den Organismus ab. Dieses scheint für das Thier, mit welchem die Versuche angestellt wurden, die Grenze zu sein, bis zu welcher seine Organe diesen Körper aufnehmen können. Man sieht hieraus, dass man sie bei der Mästung von Thieren nicht übersteigen darf, denn was man einem Thiere mehr in der Nahrung reicht, geht ungenutzt in den Excrementen verloren.

Nach Ausmittelung der constanten Menge Fett, welche ein Thier während der Ernährung aufnimmt, kommt es darauf an, zu prüfen, ob bei der Verdauung Fett gebildet werden kann, und somit Versuche mit ganz fettfreien Substanzen anzustellen. Denn wenn bei der Verdauung von solchen Materien der Chymus nicht mehr Fett enthält als in dem Falle, wo das Thier gar keine Nahrung erhielt, so kann man wenigstens mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass im Darmcanal kein Fett gebildet werde, denn, wie ich bereits bemerkt habe, erscheint es nicht natürlich, anzunehmen, dass alles Fett vom Organismus aufgenommen werde. Um die Bildung von Fett anzunehmen, muss erwiesen werden, dass das nach der Ernährung wieder erhaltene Fett das in den Nahrungsmitteln enthaltene übersteigt.

Da man die Nahrungsmittel in zwei Classen, in stickstoffhaltige und stickstofffreie, eintheilt, so habe ich der Reihe nach mit Zucker, Stärke, Gummi und nachher mit Eiweiss und mit Käse Versuche angestellt.

Elfter Versuch. Eine mit Stärke ernährte Ente.

Um 7 Uhr Morgens wurde eine Ente, nachdem sie 36 Stunden lang gehungert hatte, mit Stücken von Stärke genudelt. Zu Mittag erhielt sie wiederum 60 Grm., worin 51,78 Grm. trockne Stärke enthalten waren. Das Thier wurde um 4 Uhr Abends getödtet. Im Kropfe fand sich nichts mehr davon. Ventrikel: gelbe, saure, breiartige Masse. Magen: leer. Eingeweide: flüssige, gleichartige, hellgelbe und saure Masse, welche im Dickdarm festere Consistenz hatte. Excremente: gelb, sehr flüssig, sauer, sehr wenig Harnsäure; die grüne Materie, welche sich darin fand, war der im Coecum ähnlich. Viel Schleim.

Es wurden erhalten:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett
Aus dem Ventrikel	0,80 Grm.	0,20 Grm.	0,006 Grm.
aus den Eingeweiden	20,22 „	3,62 „	0,138 „
Excremente		4,02 „	0,035 „
		Fett	0,179 Grm.
		normales Fett	0,170 „
		Differenz +	0,009 Grm.

Die im Ventrikel und dem Darmcanal gefundene Menge an Fett übersteigt die normale Menge desselben nicht, wenigstens liegt sie innerhalb der Variationen, welche bei den Excrementen hungernder Enten stattfinden.

Assimilation oder Verbrennung des Nahrungsmittels.

Aus dem Darmcanal entnommen oder ausgeworfen	7,84 Grm.
normale Eingeweidesubstanzen und Excremente	3,39 „
in den Eingeweiden und den Excrementen gefundene Substanzen	4,45 Grm.
trockene eingeführte Stärke	51,78 „
assimilirt oder verbrannt in 9 Stunden	47,33 Grm.
stündlich	5,26 „

Die 5,26 Grm. Stärke bringen in den Organismus 2,37 Grm. Kohle, eine Quantität, welche die nöthige Menge derselben (1,25 Grm.), um die Respiration 1 Stunde lang zu unterhalten, übersteigt.

Zwölfter Versuch. Eine mit Zucker ernährte Ente.

Um 6 Uhr Morgens wurde angefangen, dem Thiere Stücken von Zucker beizubringen. Der Versuch dauerte 9 Stunden lang. Eine halbe Stunde nach der ersten Fütterung gab das Thier sehr

reichliche flüssige Excremente. Es erhielt 60 Grm. Zucker. Die Excremente enthielten Zucker.

Es wurden gewonnen:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett.
Aus den Eingeweiden und dem Magen	11,50 Grm.	2,80 Grm.	0,110 Grm.
Excremente	„	10,00 „	0,055 „
		12,80 Grm.	
	Fett		0,165 Grm.
	normales Fett		0,170 „
	Differenz		— 0,005 Grm.

Assimilation oder Verbrennung des Nahrungsmittels.

Aus dem Darmcanal entnommen oder ausgeworfen	12,8 Grm.
normale Eingeweidesubstanzen und Excremente	3,39 „
wiedergefunden	9,41 Grm.
eingeführter Zucker	60,00 „
assimilirt oder in 9 Stunden verbrannt	50,59 Grm.
stündlich	5,62 „

5,62 Grm. Zucker enthalten ziemlich annähernd dieselbe Menge Kohle als die 5,16 Grm. Stärke im vorigen Versuche.

Dreizehnter Versuch. Eine mit Gummi ernährte Ente.

Da die Nahrungsmittel oft dem Gummi ähnliche Substanzen enthalten, so glaubte ich, dass das Gummi eben so schnell aufgenommen würde als Zucker und Gummi. Die Erfahrung bestätigte diese Vermuthung indessen nicht.

Es wurden dem Thiere 50 Grm. arabisches Gummi beigebracht. Die in 9 Stunden gegebenen Excremente waren schleimig und schwach sauer; nach dem Eintrocknen hatten sie alle Eigenschaften des Gummi's, sie wogen in diesem Zustande 46 Grm. und es war daher fast die ganze Menge desselben unverdaut aus dem Organismus getreten. Aus dem mit Wasser ausgezogenen Rückstand wurden 0,11 Grm. Harnsäure gewonnen. Dieses ist dieselbe Quantität, welche ein ausgehungertes Thier liefert.

Es zeigen daher diese Versuche, dass Zucker und Stärke im Darmcanal nicht in Fett übergeführt werden und dass sie so schnell in den Organismus aufgenommen werden, dass sie mehr an verbrennlichem Material in denselben bringen, als nöthig ist, um die Respiration zu unterhalten. Im Folgenden werde ich die stickstoffhaltigen Substanzen, die denselben Bedingungen ausgesetzt wurden, prüfen.

Vierzehnter Versuch. Eine mit Eiweiss ernährte Ente.

Das Thier hatte im Verlauf von 36 Stunden gar keine Nahrung bekommen. Es erhielt gekochtes Eiweiss.

Um 9 Uhr Morgens wurden demselben gegeben 60 Grm., um 11 Uhr wieder 60 Grm., sodann um 2 Uhr Nachmittags 50 Grm., um 4½ Uhr 50 Grm. und Abends um 7 Uhr noch 50 Grm., so dass es zusammen 270 Grm. erhielt.

Um 9 Uhr Abends wurde das Thier getödtet. Es wurden dem Kropfe 69,35 Grm. Eiweiss wieder entnommen und es blieben daher 200,65 Grm. für die Verdauung übrig. Nach langem Austrocknen lieferte das gekochte Eiweiss 0,138 trocknes oder 27,69 Grm. in 200,65 Grm.

Nach Verlauf von 2 Stunden nach der ersten Fütterung zeigte sich ein reichlicher Auswurf von Excrementen. Das Thier hatte kein Wasser aufgenommen, was sich aus dem grossen Wassergehalte des Nahrungsmittels leicht erklärt.

Im Ventrikel und dem Magen fanden sich die Nahrungsmittel von einer schleimigen Paste umhüllt, sie waren sauer und von gelber Farbe. Der Chymus, welcher in dem Dünndarm enthalten war, hatte eine dunkelgrüne Farbe, war gleichartig und ziemlich dünnflüssig, die Flüssigkeit nahm nach dem Dickdarm hin immer ab. Vor dem Ansatzpuncte der Coeca war der Darmcanal in einer Länge von 5 Centim. durch ein stinkendes Gas aufgetrieben. Weiterhin nach dem After zu fand sich eine grüne, sehr dicke Materie von sehr unangenehmem Geruch, welche geröthetes Lakmuspapier bläuete.

Es wurden wiedergewonnen:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett.
Aus Ventrikel und Magen	13,23 Grm.	5,03 Grm.	0,03 Grm.
aus den Eingeweiden	23,73 „	4,28 „	0,27 „
Excremente	„	7,40 „	0,07 „
		16,71 „	
ein gelbes Fett von Butterconsistenz			0,37 Grm.
normales Fett			0,17 „
Differenz +			0,20 Grm.

Es sind hier also 2 Decigramme Fett überschüssig gefunden und dieser Ueberschuss über das normale Fett ist immer noch ein Minimum, denn es muss aus dem Nahrungsmittel während seines Durchganges durch den Darmcanal eine gewisse Menge

Fett absorbirt sein. Sollte dieser Ueberschuss aus dem geringen Fettgehalte des Eiweisses herrühren, so müsste dieses 0,006 davon enthalten. Eine solche Menge aber konnte sich der Beobachtung nicht entziehen, denn man hätte aus 2 Grm. zu höchst feinem Pulver zerriebenen Eiweisses 0,012 Fett erhalten müssen, während in Wirklichkeit nur 1 Milligramm erhalten wurde.

Assimilation oder Verbrennung des Nahrungsmittels.

Aus dem Darmcanal entnommen oder ausgeworfen	16,71	Grm.
normale Eingeweidesubstanzen und Excremente	3,73	„
wiedergefunden	12,93	Grm.
trocknes eingeführtes Eiweiss	27,69	„
assimilirt oder verbrannt in 24 Stunden	14,71	Grm.
ständlich	1,23	„

1,23 Grm. Eiweiss, welche in den Organismus aufgenommen werden, enthalten höchstens 0,67 Grm. Kohlenstoff, während das Thier 1,25 Grm. davon verbraucht. Das Eiweiss allein erscheint hiernach als zur Ernährung ungenügend.

Die Schwierigkeit, das Eiweiss dem Thiere beizubringen, indem es ein sehr grosses Volumen einnimmt, veranlasste mich, den Versuch zu wiederholen und dabei ein Eiweiss anzuwenden, dem durch Austrocknen eine Quantität an Wasser entzogen war.

Funfzehnter Versuch. Eine andere Ente, mit Eiweiss ernährt.

In Stücke zerschnittenes Eiweiss wurde im Wasserbade um etwas eingetrocknet. Sie wurden an den Aussenrändern durchscheinend, während sie in der Mitte opak blieben. Man brachte dem Thiere 225 Grm. dieses Eiweisses bei, welches nach theilweisem Austrocknen nur noch 42,50 Grm. wog. Da dieses coagulirte Eiweiss nur 0,138 an trockner Substanz enthielt, so waren in den 42,50 Grm. nur 31,05 Grm. wasserfreies Eiweiss enthalten.

Um 6 Uhr Morgens fing man an, das Thier zu füttern, und um 9 Uhr Abends wurde es getödtet. Aus dem Kropfe wurde eine gewisse Menge desselben wiedergewonnen, deren Gewicht nach vollkommenem Trocknen 5,88 Grm. betrug, woraus sich die für die Verdauung übrige = 25,17 ergiebt.

Die aus dem Darmcanal entnommenen Substanzen hatten die im vorigen Versuche beschriebenen Eigenschaften; der einzige

Unterschied zeigte sich, dass sich in demselben kein Gas vorfand.

Es wurden gefunden:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett.
Im Ventrikel und Magen	4,80 Grm.	3,74 Grm.	0,40 Grm.
in den Eingeweiden	15,79 „		
Excremente	„	6,40 „	0,13 „
		10,14 Grm.	
fast völlig weisses Fett von Butterconsistenz			0,53 Grm.
normales Fett			0,17 „
		Differenz +	0,36 Grm.

Assimilation oder Verbrennung des Nahrungsmittels.

Aus dem Darmcanal entnommen oder ausgeworfen	10,14 Grm.
normale Eingeweidesubstanzen und Excremente	4,07 „
wiedergefunden	6,07 Grm.
trocknes eingeführtes Eiweiss	25,17 „
assimilirt oder in 15 Stunden verbrannt	19,10 Grm.
stündlich	1,27 „

Es zeigt sich hier also ebenfalls, dass die in den Eingeweiden aufgenommenen Nahrungsstoffe nicht genug Kohle für die Respiration enthalten.

Sechzehnter Versuch. Eine mit reinem Käse ernährte Ente.

Der Butter und Milchzucker enthaltende Käse ist eins der vollkommensten Nahrungsmittel. Wir haben gesehen, dass derselbe alle zur Ernährung nöthige Bedingungen erfüllt. Es war nun noch von Interesse, zu prüfen, wie weit der reine Käsestoff dazu ausreiche. Es wurde zu diesem Zwecke aus abgerahmter Milch dargestellter Käse mit grossen Massen Wasser ausgewaschen, ausgepresst und mit Aether in einem Verdrängungsapparate so lange ausgewaschen, bis dieser kein Fett mehr auszog. Die ganze Operation dauerte 14 Tage und der Käse wurde erst dann als rein angesehen, wenn Aether aus der getrockneten und zu Pulver zerriebenen Masse keine Spur mehr auszog. In diesem Zustande stellte sich der Käse nach dem Austrocknen im Wasserbade, um den Aether zu verflüchtigen, als ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches 0,732 Grm. an trockner Substanz enthielt, nachdem diese bei 110° ausgetrocknet war. Um dem Thiere aber diesen Käse beizubringen, wurde er mit heissem Wasser übergossen, wodurch er eine gewisse Consistenz erhielt. Er nahm eine lehmähnliche Beschaffenheit an, und nach-

dem diese Masse in Tüchern ausgedrückt war, liess sie sich formen und in Stücke schneiden.

Um 6 Uhr Morgens fing ich an, einem Thiere, welches 36 Stunden lang gehungert hatte, diesen Käse beizubringen. Um 6 Uhr 30 Min. Abends wurde das Thier getödtet. Es hatte eine Quantität von diesem feuchten Käse aufgenommen, welche 57,06 Grm. an trocknem enthielt. Da sich davon aber noch 20,03 Grm. nach dem Austrocknen gewogenen Käses wiederfanden, so betrug die Menge des für die Verdauung übrigen Käses 37,03 Grm.

Schon um 8 Uhr Morgens gab das Thier eine reichliche Menge an schleimigen Excrementen, welche aus einem fast farblosen, sauren Fluidum bestanden, in welchem man die grüne Substanz aus dem Coecum und Harnsäure erkennen konnte. Um 11 Uhr zeigten sich die weissen Partien von Harnsäure in grosser Menge. Im Ventrikel fanden sich die Käsestücken wie abgenutzt und waren von einer flüssigen, gelben und sauren Materie umgeben. Dieser saure Brei enthielt im Magen, wie dieses häufig der Fall ist, Quarzkörner und Glasstückchen beigemengt. In dem Dünndarm fand sich eine grünliche Flüssigkeit, welche sauer reagirte und nach dem Dickdarm hin weniger dünnflüssig, dunkler von Farbe und weniger sauer wurde. Der Darmcanal war seiner ganzen Länge nach erfüllt.

Es wurden wiedergewonnen:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett.
Aus dem Ventrikel und Magen	20,00 Grm.	9,50 Grm.	0,05 Grm.
aus den Eingeweiden	11,23 „	2,22 „	0,31 „
Excremente	„	6,05 „	0,06 „
		17,77 Grm.	
Fett von schön gelber Farbe, fest, krystallinisch			0,42 Grm.
normales Fett			0,17 „
		Differenz +	0,25 Grm.

Dieser Fettüberschuss ist fast eben so gross als der beim Eiweiss erhaltene.

Assimilation oder Verbrennung des Nahrungsmittels.

Dem Darmcanal entnommen oder aus demselben ausgeworfen	17,77 Grm.
normale Eingeweidesubstanzen und Excremente	4,23 „
wiedergefunden	13,54 Grm.
an eingeführtem trocknem Käse	37,03 „
assimilirt oder in 12 Stunden verbrannt	23,49 Grm.
stündlich	1,97 „

Der Käse enthielt, wenn er vollkommen trocken war, 1 Grm. Kohlenstoff, eine Quantität, welche zur Erhaltung der Respiration für die Dauer einer Stunde ungenügend ist.

Siebzehnter Versuch. Eine zweite mit Käse ernährte Ente.

Mit diesem Versuche hatte ich die Absicht, auszumitteln, ob das Thier bei der Ernährung mit Käse sein Gewicht verändere. Der Käse wurde in grösserer Menge, übrigens aber wie vorhin bereitet, nur wurde das Fett erst aus der getrockneten und gepulverten Substanz mit Aether ausgezogen.

1,722 Grm. von diesem gut getrockneten Käse gaben nach dem Zerreiben und Ausziehen mit Aether 0,005 Grm. Fett.

Am 17. Juli um 11 Uhr wog eine Ente, nachdem sie 36 Stunden lang gehungert hatte, 1105 Grm. Sie erhielt zu wiederholten Malen 103,20 Grm. Käse. (Gewicht des trockenen Käses.) Am 19. Juli um 11 Uhr Morgens wog das Thier, als es getödtet war, 1085 Grm. und hatte somit 20 Grm. von seinem ursprünglichen Gewichte verloren. Aus dem Kropfe wurden entnommen: 7,05 Grm. an trockenem Käse. Es bleiben daher für trockenen verdauten Käse übrig 96,15 Grm.

Am ersten Tage nahm das Thier sehr wenig Wasser zu sich und seine Excremente waren sehr consistent; sie reagirten sauer und enthielten viel Harnsäure. Während der Nacht vom 17. bis 18. Juli gab es fast ein halbes Litre an sehr flüssigen Excrementen, in welchen sich aber noch immer Harnsäure vorfand.

Es wurden gewonnen:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.	Fett.
Aus Ventrikel und Magen	0,50 Grm.	0,10 Grm.	0,23 Grm.
aus den Eingeweiden	8,25 „	2,20 „	
Excremente	690,00 „	38,50 „	0,27 „
		40,80 Grm.	
gelbes, festes Fett			0,50 Grm.
normales Fett		0,17 „	0,25 „
in den 96,15 Grm. Käse zurückgeblieb. Fett		0,08 „	
		Differenz	+ 0,25 Grm.

Assimilation oder Verbrennung des Nahrungsmittels.

Aus dem Darmcanal entnommen oder ausgeworfen	40,80 Grm.
normale Eingeweidesubstanzen und Excremente	7,86 „
wiedergefunden	32,94 Grm.
trockner eingeführter Käse	96,15 „
in 48 Stunden assimilirt oder verbrannt	63,21 Grm.
stündlich	1,36 „

Diese beiden Versuche stimmen dahin überein, dass der aufgenommene Käse zur Ernährung ungenügend ist. Die Wägungen zeigten ebenfalls die Unzulänglichkeit dieses Nahrungsmittels, denn nachdem fast 100 Grm. des reinen Käses verdaut waren, hatte die Ente an 20 Grm. ihres ursprünglichen Gewichtes verloren.

Der Käse war hierbei absorbirt, denn in den Excrementen fanden sich nur zweifelhafte Spuren davon wieder. Der unlösliche Theil derselben war fast nur Harnsäure. Ich erhielt davon 21,10 Grm. ganz reiner und trockner Säure. Uebrigens enthielten die getrockneten Excremente:

Fett	0,27 Grm.
Harnsäure	21,10 „
lösliche Substanzen	9,73 „
unlösliche Substanzen	7,40 „
	38,50 Grm.

Im löslichen Theil derselben befindet sich und zwar im frischen Zustande desselben eine merkliche Menge Ammoniak. Die 21,1 Grm. Harnsäure enthalten 7,60 Grm. Kohlenstoff und entsprechen 14,2 Grm. Käse. Es ist demnach $\frac{1}{7}$ des Käses als Harnsäure ausgetreten.

Achtzehnter Versuch. Eine mit Leim ernährte Ente.

Einem früher durch Magendie der Academie überreichten Berichte zufolge hält man den Leim nicht für eine ernährende Substanz, und ich glaubte daher, dass man den Leim unverändert und in seiner ganzen Menge in den Excrementen wiederfinden müsse. Diese Vermuthung bestätigte sich aber durchaus nicht.

Ich wandte den zu Bouxwiller aus Pferdeknochen dargestellten Leim an. Dieser Leim ist durchsichtig und fast farblos und wird von den Besitzern von Restaurationen zur Darstellung von Gelees sehr gesucht. Bevor er dem Thiere gereicht wurde, liess ich ihn in Wasser aufquellen. Von Morgens 8 Uhr bis Nachmittags 1 Uhr erhielt eine Ente, nachdem sie 36 Stunden lang gehungert hatte, 60 Grm. Leim, der im trockenen Zustande gewogen war. Um 5 Uhr wurde das Thier getödtet.

Die Excremente bildeten eine sauer reagirende Flüssigkeit, in welcher man eine weisse, unlösliche Substanz mit der grünen aus dem Coecum gemengt erkennen konnte. Die flüssige Masse wurde durch Galläpfelauszug gefällt, was beweist, dass Leim darin enthalten war.

Es wurden erhalten:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.
Aus dem Ventrikel und Magen aus den Eingeweiden	11,00 Grm.	3,01 Grm.
Excremente	„	28,00 „
aus d. Darmcanal entnommen od. ausgeworfen		31,01 Grm.
normale Eingeweidesubstanzen u. Excremente		3,28 „
wiedergefunden		27,73 Grm.
trockner eingeführter Leim		60,00 „
assimilirt oder verbrannt in 8 Stunden		32,27 Grm.
stündlich		4,02 „

Es enthalten aber 4,02 Grm. Leim 2,04 Grm. Kohlenstoff, während eine Ente nur 1,25 Grm. stündlich verbrennt. Der Leim kann daher die Respiration sehr wohl unterhalten.

Aus den Excrementen habe ich ausgezogen: 3,40 Grm. Harnsäure. Eine Ente aber, die gar keine Nahrung oder nur Stärke und Zucker erhielt, lieferte nur 0,09 Grm. derselben. Man ist daher gezwungen, anzunehmen, dass der im Organismus einmal aufgenommene Leim, da er zur Bildung von Harnsäure Veranlassung giebt, auch eine ähnliche Umsetzung erleidet als Eiweiss und Käse.

Neunzehnter Versuch. Eine zweite mit Leim ernährte Ente.

Eine Ente, welche im ausgehungerten Zustande 1129 Grm. wog, erhielt im Verlauf von zwei Tagen 120 Grm. Leim. Am zweiten Tage wog sie nüchtern 1140 Grm. Sie hatte daher ihr Gewicht ziemlich unverändert beibehalten.

Zwanzigster Versuch. Eine dritte mit Leim ernährte Ente.

Dieser Versuch ist eine Wiederholung des achtzehnten. Es wurden erhalten:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.
Aus Ventrikel und Magen aus den Eingeweiden	18,00 Grm.	3,50 Grm.
Excremente		21,50 „
aus dem Darmcanal entnommen oder ausgeworfen		25,00 Grm.
normale Eingeweidesubstanzen und Excremente		3,28 „
wiedergefunden		21,72 Grm.
an eingeführtem trocknem Leim		60,00 „
assimilirt oder verbrannt in 8 Stunden		38,28 Grm.
stündlich		4,78 „

Ich habe aus den Excrementen 4,40 Grm. trockne und reine Harnsäure erhalten; es hat daher das Thier bei Leimnahrung geliefert:

Harnsäure (Mittel)	0,49 Grm.
bei Käsenahrung (ein Versuch)	0,44 „

Hiernach scheint es mir, dass der Leim keinesfalls zur Ernährung untauglich ist. Ohne Zweifel darf man den Leim nicht als ein an und für sich genügendes Nahrungsmittel ansehen, denn es fehlen in demselben die erdigen und salzigen Bestandtheile, wie z. B. die phosphorsauren Salze. Vielleicht nützt er auch nur in derselben Weise wie der Zucker und die Stärke, wenn schon er zur Bildung von Harnsäure Veranlassung giebt. Untersuchungen, welche diesen Punct aufklären können, erscheinen mir vom höchsten Interesse. Es ist daher nicht ohne Grund geschehen, dass vor einiger Zeit die Commission der Academie sich über die Anwendung des Leimes neben anderen Nahrungsmitteln für den Menschen nicht früher entscheiden wollte, bis sie durch directe Beobachtungen hierüber aufgeklärt wäre.

Einundzwanzigster Versuch. Eine mit Fibrin ernährte Ente.

Die in dem schon erwähnten Berichte der Commission über den Leim angegebenen Versuche haben ebenfalls gezeigt, dass auch das Fibrin nicht als Nahrungsmittel genüge. Eiweiss und Fibrin sind beide in reinem Zustande unfähig, auf längere Zeit zu ernähren. Es heisst in dem Berichte: „Wiewohl Hunde täglich regelmässig 500—1000 Grm. Fibrin zu fressen bekamen und verdauten, so zeigten sie durch die tägliche Gewichtsabnahme und zunehmende Magerkeit, dass sie ungenügend ernährt wurden, und einer derselben starb am Hungertode, nachdem er 2 Monate lang täglich ein halbes Kilogr. Fibrin als Nahrung bekommen hatte. Das Blut war fast ganz verschwunden." Ich glaube in dem allerdings nur kleinen Zirkel meiner Beobachtungen den Grund, weshalb Eiweiss und Käse zur Ernährung ungenügend sind, erkannt zu haben. Der Versuch, den ich mit Fibrin anstellte, unterstützt meine Ansicht.

Gekochtes Rindfleisch wurde, nachdem es von Fett befreit war, mit Wasser geknetet und 24 Stunden lang im Wasser gelassen. Das Wasser wurde mehrmals erneuert. Das Fibrin wurde

in Tüchern stark ausgepresst und behielt nach allen diesen Operationen immer noch den Fleischgeruch bei. 9,13 Grm. eines solchen Fibrins hinterliessen in dem Zustande, in welchem es dem Thiere gereicht wurde, nach dem Austrocknen bei 130° 3,67 Grm. trockner Materie. Es enthielt daher 0,042 derselben. Dieses trockne Fibrin hinterliess 0,012 Asche.

Von 9 Uhr Morgens bis 5 Uhr Abends wurden einer Ente 96,70 Grm. feuchtes Fibrin oder 38,68 Grm. trocknes Fibrin gereicht. Das Thier wurde um 10 Uhr 30 Min. getödtet, sobald der Kropf fast ganz entleert war. Er enthielt nämlich nur noch 0,70 Grm. Substanz, die nach dem Austrocknen gewogen wurde. Die Excremente waren sehr flüssig, sauer und enthielten sehr viel Harnsäure.

Der Chymus war demjenigen ähnlich, der bei der Verdauung von Käse erhalten wurde.

Es wurden erhalten:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.
Aus dem Ventrikel und Magen	„	„
aus den Eingeweiden	14,50 Grm.	3,30 Grm.
Excremente	„	15,20 „
aus dem Darmcanal entnommen oder ausgeworfen		18,50 Grm.
normale Eingeweidesubstanzen und Excremente		3,91 „
wiedergefunden		14,59 Grm.
trocknes eingeführtes Fibrin		38,68 „
assimilirt oder verbrannt in 13½ Stunden		24,09 Grm.
stündlich		1,78 „

1,78 Grm. Fibrin enthalten aber nicht einmal 1 Grm. Kohlenstoff. Es fehlen daher mehr als 0,25 Grm., um denjenigen wieder zu ersetzen, der im Verlauf von einer Stunde verbrannt wird.

Aus den Excrementen erhielt ich 5,09 Grm. Harnsäure. Es fanden sich darin:

Harnsäure	5,09 Grm.
unlösliche Materie	4,21 „
lösliche Materie	5,90 „
	15,20 Grm.

Es blieb noch übrig, auszumitteln, ob ein stickstoffhaltiges Nahrungsmittel, welches an und für sich ungenügend ist, die Assimilation und Verbrennung im Körper zu unterhalten, in geringerem Grade aufgenommen würde, wenn es mit einer leicht absorbirbaren Substanz gemengt ist. In Bezug hierauf habe ich ein Thier mit einem Gemenge von Leim und Eiweiss ernährt.

Zweiundzwanzigster Versuch. Eine mit einem Gemenge von Eiweiss und Leim ernährte Ente.

Eine 3 Monate alte Ente, welche 36 Stunden lang gehungert hatte und 910 Grm. wog, erhielt um 8 Uhr Morgens 75 Grm. Eiweiss und 30 Grm. Leim. Um Mittag wurde sie getödtet. Im Kropfe fanden sich 28 Grm. Eiweiss, so dass die Quantität, welche für die Verdauung übrig blieb, 47 Grm. oder 6,49 an trocknem Eiweiss betrug.

Es wurden gewonnen:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.
Aus dem Magen und den Eingeweiden	18,50 Grm.	6,90 Grm.
getrocknete Excremente	„	11,65 „
		18,55 Grm.

Assimilation oder Verbrennung des Nahrungsmittels.

Aus dem Darmcanal entnommen oder entleert		18,55 Grm.
normale Eingeweidesubstanzen und Excremente		2,81 „
wiedergefunden		15,74 Grm.
eingeführtes Albumin	6,49 Grm.	36,49 „
Leim	30,00 „	
assimilirt oder in 4 Stunden verbrannt		20,75 Grm.
stündlich		5,19 „

Der Zusammensetzung jener gemischten Nahrung zufolge müssten diese 5,19 Grm. enthalten:

Eiweiss 0,92 Grm.
Leim 4,26 „

Man sieht daher aus diesem Resultate, dass diese beiden Nahrungsmittel in einem solchen Verhältnisse verbrannt oder assimilirt sind, als wenn beide für sich allein dem Thiere gereicht wären. Denn wir haben gesehen, dass bei einer Ente von einem Gewichte von 1300 Grm. die Assimilation und Verbrennung stündlich ist:

für Leim 4,78 Grm.
für Eiweiss 1,23 „

Dreiundzwanzigster Versuch. Eine Ente, welche Muskelfleisch als Nahrung erhielt.

Das Muskelfleisch, in welchem sich Fibrin und Leim mit den alkalischen Salzen von unorganischen Säuren, mit phosphorsauren Salzen, mit Fett und Blutfarbstoff vereinigt, vorfinden, ist im höchsten Grade ernährend. Ich wunderte mich sehr über die

Geschwindigkeit, mit welcher es verdaut wurde, und ich füge hinzu, dass dieses von allen Nahrungsmitteln das einzige ist, welches von dem Thiere freiwillig aufgenommen wurde. Eine Ente verschlang in der Zeit von 9 Uhr 30 Min. Morgens bis 1 Uhr 30 Min. Nachmittags 201 Grm. rohes Rindfleisch. Um 7 Uhr 30 Min. Abends hatte das Thier nichts mehr davon im Kropfe und es wurde hierauf getödtet.

Die Excremente waren sehr flüssig und in dem Momente ihrer Entleerung sehr mit Harnsäure beladen.

Nach einem sehr lange Zeit fortgesetzten Austrocknen lieferte das Fleisch 0,238 an trockner Substanz oder 47,84 Grm. für 201 Grm.

Es wurden gewonnen:

	Nasse Subst.	Trockne Subst.
Aus dem Magen aus den Eingeweiden	15,10 Grm.	2,90 Grm.
Excremente	„	20,08 „
aus dem Darmcanal entnommen oder entleert		22,98 Grm.
normale Eingeweidesubstanzen und Excremente		3,62 „
wiedergefunden		19,36 Grm.
eingeführtes trocknes Fleisch		47,84 „
assimilirt oder in 11 Stunden verbrannt		28,48 Grm.
stündlich		2,59 „

Nach Bestimmung des Kohlenstoffs zu 0,53 Grm. in dem trocknen Muskelfleische, in sofern noch Fett darin enthalten sein konnte, sieht man, dass dieses Nahrungsmittel ungefähr 1,04 Grm. an brennbaren Elementen, also mehr als zur Respiration nothwendig ist, in den Organismus brachte.

Ich erhielt aus den Excrementen:

An trockner Harnsäure	8,68 Grm.
unlösliche Materie	5,32 „
auflösliche Materie	6,80 „
	20,80 Grm.

Es gelang mir nicht, die Gegenwart des Harnstoffs in diesen Excrementen nachzuweisen; eben so überzeugte ich mich, dass keine Hippursäure darin enthalten sei, selbst dann nicht, wenn die Thiere mit Vegetabilien ernährt wurden.

Nach der Ansicht von Dumas über die Verdauung ersetzt dieselbe einmal die im Blute durch die Respiration in einem fort zerstörten Materien und zu gleicher Zeit ersetzt sie neue Theile

des Organismus. Die Producte der Verdauung müssen daher einmal der Verbrennung durch den Respirationsprocess, der Wärmequelle, genügen, und eben sowohl der Assimilation. Ich bemerke, dass mir von diesen beiden Functionen die der Respiration am nothwendigsten erscheint; ein Thier, dem man keine Nahrung giebt, athmet und assimilirt nicht. Ein jedes Nahrungsmittel, welches nicht die zur Unterhaltung dieser Function nöthigen Bestandtheile in's Blut bringt, zieht früher oder später ein Aushungern nach sich. Denn ein jedes Thier muss, um seine Existenz zu gewinnen, eine bestimmte Menge Wärme entwickeln und es muss hierzu also auch eine bestimmte Menge an verbrennlichem Stoff erhalten. Auf diese Quantität beschränkt, ist ein Nahrungsmittel noch immer ungenügend, denn es ersetzt dann noch nicht die vielen Verluste durch die Secretionen, und wenn daher ein Nahrungsmittel den Functionen der Respiration nicht einmal genügt, so ist es um so mehr unzulänglich, das Leben zu erhalten.

Aus den in dieser Abhandlung auseinandergesetzten Resultaten ergiebt sich, dass Eiweiss, Fibrin und Käse, wenn sie immerhin zur Assimilation ganz vorzüglich geeignet sein mögen, dennoch ungenügende Nahrungsmittel sind, weil sie dem Organismus nicht genug an verbrennlichem Material liefern. Wenn sie ernähren sollen, so müssen neben ihnen solche Körper vorhanden sein, welche nicht in Harnstoff und Harnsäure, die sogleich secernirt werden, sich verwandeln, sondern langsam verbrennen. Auch finden sich Substanzen, wie Zucker, Stärke, die organischen Säuren, d. h. die verbrennlichen Nahrungsmittel, zu welchen ich auch noch den Leim zählen möchte, immer in grösserer oder geringerer Menge in den substantiellen Nahrungsmitteln. Dieses sind die verschiedenen Materien, welche sogleich, wenn sie in den Blutumlauf gekommen sind, verzehrt werden, so wie sie denn auch schon lange von Dumas mit dem Namen der Respirationsmittel benannt sind, womit zugleich angedeutet ist, dass sie einmal dazu dienen, die thierische Wärme zu erzeugen und dadurch die stickstoffhaltigen Materien, welche mehr zur Assimilation bestimmt sind, vor der Verbrennung zu schützen. Meine Untersuchungen setzen mich in den Stand, hinzuzufügen, dass eben so, wie die eiweissähnlichen Körper bekanntlich nicht durch einen stickstofffreien Körper ersetzt werden können, dieselben auch diese letzteren umgekehrt nicht ersetzen können, und dass,

wenn Eiweiss, Fibrin und Käse substantielle Nahrungsmittel werden sollen, sie mit Respirationsmitteln gemischt sein müssen.

XXXII.

Ueber den Einfluss des Salzes auf die Entwicklung des Thierreichs.

Von

Boussingault.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3. *Sér. Janv.* 1847.)

Wie begierig die pflanzenfressenden Thiere auf das Salz sind, ist bekannt, und man betrachtet dasselbe auf den grossen Weiden von Europa und Südamerika als für dieselben unumgänglich nothwendig. Nach einer andern Ansicht, welche auch Mathieu de Dombasle theilt, ist das Salz nicht absolut für das Vieh nothwendig.

Das Chlornatrium enthält ein Element, nämlich das Natron, welches man in allen thierischen Flüssigkeiten findet. Man kann daher vom Standpuncte der Physiologie aus schliessen, dass ein Natronsalz in den Nahrungsmitteln durchaus nothwendig ist, und so erscheint es ganz und gar natürlich, anzunehmen, dass ein mässiger Genuss des Salzes dem Gesundheitszustand der Thiere förderlich sei. In dieser Bedeutung habe ich die Verwendung des Salzes mit der Butter stets aufgefasst und in meinen Ställen jährlich 300—400 Kilogrm. Salz verbraucht. Die verschiedenen Ideen, welche man sich über die Ernährungsfähigkeit des Salzes gemacht hat, leuchten mir dagegen nicht ein. Ich glaube nicht, dass z. B. drei Kilogrm. Heu mit Salz eben so ernährungsfähig sind als 4 Kilogrm. Heu ohne Salz, oder dass durch die Gegenwart von 1 Kilogrm. Salz 10 Kilogrm. Fleisch oder Fett entwickelt würden. Auch findet man nirgends einen Beweis dieser Annahme und ich verstehe hier unter Beweis ein mit Hülfe der Wage nachgewiesenes Resultat; da man aber auch für die entgegengesetzte Ansicht keinen Beweis hat, so bemühte ich mich, durch einen

directen Versuch den Einfluss des Salzes im Haushalte des Thierreichs nachzuweisen.

Ich wählte aus meinem Viehstande 6 junge Stiere aus, welche so ziemlich gleiches Alter und gleiches Gewicht hatten, und theilte dieselben in 2 Abtheilungen, wie folgt:

I. Abtheilung.

A.	8 Monate alt, wog nüchtern am 1. October	142 Kilogrm.
B.	8 Monate alt, „ „ „ „ „	147 „
C.	7 Monate alt, „ „ „ „ „	145 „
	Gewicht dieser Abtheilung	434 Kilogrm.

Diese Abtheilung erhielt vom 1. bis 25. October incl. täglich 13 Kilogrm. an Heu und Grummet und vom 26. October bis 13. November 14 Kilogrm.

Es waren also in den 44 Tagen des Versuchs 591 Kilogrm. Futter verzehrt. Täglich erhielt diese Abtheilung 102 Grm. Salz oder das Stück 34 Grm.

II. Abtheilung.

A.	10 Monate alt, wog nüchtern am 1. October	140 Kilogrm.
B.	8½ Monate alt, „ „ „ „ „	135 „
C.	10½ Monate alt, „ „ „ „ „	132 „
	Gewicht dieser 2ten Abtheilung	407 Kilogrm.

Diese Abtheilung erhielt vom 1. bis 25. October incl. täglich 12,5 Kilogrm. an Heu und Grummet und vom 26. October bis 13. November 13,5 Kilogrm.

Es waren also in 44 Tagen 569 Kilogrm. Fourage verbraucht. — Diese zweite Abtheilung erhielt gar kein Salz.

Am 13. November wurden beide Abtheilungen gewogen. Nro. I., mit Salz gefüttert, wog:

A.	165 Kilogrm.,	Zunahme in 44 Tagen	23 Kilogrm.
B.	158 „	„ „ „ „	11 „
C.	157 „	„ „ „ „	12 „
	480 Kilogrm.,	Zunahme der ganzen Abtheilung Nro. I. =	46 Kilogrm.

Nr. II., ohne Salz gefüttert, wog:

A.	146 Kilogrm.,	Zunahme in 44 Tagen	6 Kilogrm.
B.	154 „	„ „ „ „	19 „
C.	152 „	„ „ „ „	20 „
	452 Kilogrm.,	Zunahme der ganzen Abtheilung Nr. II. =	45 Kilogrm.

Man sieht daher, dass bei einer Fütterung mit Salz das Gewicht des lebenden Thieres nicht mehr zunahm als bei demselben Futter ohne Salz.

100 Kilogrm. der ersten Abtheilung stiegen bei Salznahrung auf 110,6 Kilogrm.

100 Kilogrm. der zweiten Abtheilung ohne Salznahrung stiegen auf 111,0 Grm.

Mit anderen Worten:

100 Kilogrm. gesalzenes Futter verursachten bei den Thieren 7,8 Kilogrm. Gewichtszunahme und

100 Kilogrm. ungesalzenes 7,9 Kilogrm.

Beide Abtheilungen befanden sich während der Dauer dieser Versuche in einem vollkommenen Gesundheitszustande. Um aber in Zukunft darüber entscheiden zu können, ob die Anwendung des Salzes für den Gesundheitszustand des Viehes vortheilhaft sei, habe ich die Einrichtung getroffen, dass die Stiere der Abtheilung Nro. II. überhaupt kein Salz mehr bekommen, bis sie geschlachtet werden, was in 4 bis 5 Jahren geschieht. Bis dahin werden sie täglich sorgfältig beobachtet.

Wie man voraussehen konnte, nahmen diejenigen Thiere, welche täglich 34 Grm. Salz bekamen, mehr Wasser zu sich als die, welche kein Salz bekommen hatten. Die Abtheilung Nro. I. nämlich, welche Salz erhielt, nahm in 24 Stunden im Mittel 41,16 Litres Wasser zu sich, während die Abtheilung Nro. II., welche kein Salz erhalten hatte, nur 32,86 Litres Wasser verbrauchte.

Ein wichtiger Umstand ist bei gewissen Fällen der Fütterung, die möglichst grosse Menge von Futter einem Thiere in der kürzesten Zeit beizubringen.

Es war daher passend, zu beobachten, ob die mit Salz versorgte Abtheilung ihr Futter schneller verzehrte als die, welche kein Salz bekam.

Die Abtheilung, welche Salz bekam, verzehrte:

13	Kilogrm.	Heu und Grummet in	3	Stunden	15	Minuten,
13	„	Heu in	4	„	40	„
14	„	Grummet in	2	„	40	„
14	„	Heu in	3	„	50	„
14	„	Grummet in	2	„	45	„
14	„	Heu und Grummet in	3	„	20	„
14	„	Heu in	3	„	10	„
14	„	Heu in	3	„	15	„

Die Abtheilung Nro. II., welche gar kein Salz empfangen hatte, verbrauchte:

12	Kilogrm.	500	Grm.	Heu und Grummet in	3	Stunden	50	Minuten,
12	„	500	„	Heu in	4	„	20	„
13	„	500	„	Grummet in	2	„	55	„
13	„	500	„	Heu in	4	„	15	„
13	„	500	„	Grummet in	2	„	50	„
13	„	500	„	Heu und Grummet in	8	„	30	„
13	„	500	„	Heu in	3	„	25	„
13	„	500	„	Heu in	4	„	00	„

Aus diesen Daten geht hervor, dass eine und dieselbe Quantität Futter, welche in 3 Stunden 37 Minuten von der Abtheilung Nro. II. verzehrt war, von der Nro. I. in 3 Stunden 22 Min. aufgenommen wurde, woraus man leicht einsieht, in welcher Art das Salz, in Bezug auf die Mästung nützlich sein kann. Als eines Tages das Futter, welches im Stalle ausgetheilt wurde, sehr schlecht war, liessen alle übrigen, Stück für Stück, einen Theil davon in der Krippe zurück, mit Ausnahme der Abtheilung Nro. I., welche eine starke Ration Salz damit gemengt bekommen hatte; es liefert diese Thatsache noch einen Beweis für den Nutzen der Anwendung des Salzes.

Die völlige Nutzlosigkeit des Salzes in Bezug auf Erzeugung der Gewichtszunahme der Thiere scheint mit den Principen der Physiologie, an die ich oben erinnerte, im Widerspruch zu stehen, da denselben zufolge das Kochsalz für den Organismus sehr wesentlich sein soll. Da man aber bis jetzt gar nicht weiss, wie gross die Menge des absolut nöthigen Salzes ist, so untersuchte ich, wie viel Salz in dem täglich von den zu obigen Versuchen dienenden Thieren verzehrten Futter enthalten war. Das Heu, welches den Thieren als Futter gegeben wurde, wuchs auf den Wiesen von Dürrenbach in dem Sauerthale. Dieses Futter hinterliess im Mittel 6 p. C. Asche, und diese Asche enthielt 4,3 p. C. Kochsalz. Da nun ein jedes Stück der Abtheilung Nr. II. durchschnittlich 4 Kilogrm. 31 Grm. Futter bekommen hatte, so erhielt es darin 259 Grm. Mineralsubstanzen, worin mehr als 11 Grm. Kochsalz enthalten waren. Hierzu kommt noch etwa 1 Grm. desselben, welches die 11 Litr. Wasser, welche täglich von dem Viehe aufgenommen wurden, enthalten. Es scheint, dass diese 12 Grm. Chlornatrium für ein Stück von 150 Kilogrm. genügend sind, da durch Hinzufügung von noch mehr Salz keine grössere Gewichtszunahme des Thieres stattfand. Man stellt sich häufig die Quantitäten von Salzen, die in den Nahrungsmitteln enthalten sind, nicht gross genug vor; so erhält z. B. eine Kuh, die täglich

18 Kilogrm. von diesem Heu verzehrt, darin 46 Grm. Kochsalz. Die Menge von Kochsalz aber, welche in den Pflanzen enthalten ist, ist sehr abweichend, je nachdem die geologische Beschaffenheit des Bodens eine andere ist, und in diesem Umstande liegen vielleicht die so verschiedenen Urtheile über den Nutzen des Salzes begründet. Denn wo in den Nahrungsmitteln eine genügende Menge von Salz enthalten ist, wird ein Zusatz von Salz nicht den Effect hervorbringen, welcher sich bei an diesem Salze zu armen Nahrungsmitteln zeigen muss. Man kann sich aus den Analysen, die wir von Futterkräutern haben, leicht davon überzeugen, dass man in gewissen Nahrungsmitteln einem Thiere eine genügende Menge von Salz beibringt, während andere zu wenig davon enthalten.

In 100 Kilogrm. Futter enthaltenes Kochsalz:

Trocken.	Elsass.	Deutschland.
Wiesenheu	255	„
Klee	261	„
Luzerne	„	169
blühende Erbsen	„	280
Rübsenstroh	„	700
Getreidestroh	53	50
Gerstenstroh	„	120
Haferstroh	220	8
Roggenstroh	„	30
Getreide	„	„
Hafer	11	„
Korn	„	„
Gerste	„	„
Maïs	Spur	„
Gartenbohnen	35	75
Erbsen	5	14
Schnittbohnen	6	„
Hanfsamen	„	5
Leinsamen	„	69
Eicheln	„	3
Kartoffeln	43	„
rothe Rüben	66	„
Rübsamen	28	„
Erdbirnen	33	„
Löwenzahn	„	170
Kohl	40	35.

Man sieht hieraus, dass ein Stück Vieh, welches in 20 Kilogrm. Heu, die es täglich verzehrt, 57 Grm. Salz aufnimmt, nur 21 Grm. davon erhält, wenn dasselbe durch 50 Kilogrm. Kartoffeln ersetzt wird. In 12 Kilogrm. Hafer, welche ein Ernährungsäquivalent von 20 Kilogrm. Heu sind, findet sich nur 1 Grm. Kochsalz,

und bei Mais- und Roggennahrung kann kaum noch von einem Salzgehalte die Rede sein.

Es bleibt noch auszumitteln übrig, ob das Salz eine eigenthümliche Wirkung auf die Verdauung hat. So weiss man z. B., dass man Jahre lang körnerfressende Thiere mit Hanfsamen und Mais ernähren kann, in deren Asche man kaum eine Spur von Salz findet; man weiss aber auch, dass das Salz bei einer beabsichtigten raschen Mästung nützlich ist.

XXXIII.
Ueber die Palminsäure.

Von

L. Playfair.

(Phil. Mag. Journ. of Sc. 3. Ser. Decbr. 1846. p. 475.)

Boudet hat gezeigt, dass das Ricinusöl durch Untersalpetersäure in einen festen Körper verwandelt werden kann. Er beschrieb das auf solchem Wege erhaltene feste Fett unter dem Namen *Palmin* und die daraus durch Verseifung erhaltene fette Säure als *Palminsäure*.

Die Palminsäure soll bei 50° C. oder einige Grade darunter schmelzen, allein ich habe sie nie von einem höheren Schmelzpunct als 45—46° erhalten. Boudet hat die Säure nicht analysirt, auch ist mir nicht bekannt, dass sie von andern Chemikern bis jetzt weiter untersucht sei, wiewohl sie es gewiss verdient. Wenn schon ich es mir für jetzt nicht zur Aufgabe machte, die Bildungsweise dieses Körpers aufzuklären, so lehrt das Folgende wenigstens die Zusammensetzung des Palmins und der Palminsäure kennen.

Das Palmin enthält eben so wie das Ricinusöl Glycerin, so wie dieses schon früher von Bussy, Lecanu und Boudet angegeben ist; das Festwerden des Oels aber ist nicht von der Gegenwart desselben abhängig. Um die gebildete Säure möglichst rein zu

erhalten, arbeitete ich vorzugsweise über die Säuren des Ricinusöls. Zu diesem Zweck wurde das Ricinusöl mit Aetznatron verseift und die Seife mit Kochsalz ausgeschieden. Die von der Lauge getrennte Seife wurde wieder in Wasser aufgelöst und nochmals mit Kochsalz getrennt, und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis alles Aetznatron dadurch entfernt war. Die Seife war vollkommen weiss und in heissem Wasser leicht löslich. Die fette Säure wurde durch Salzsäure aus dieser Lösung ausgeschieden. Sie hatte eine blasse Olivenfarbe und wurde durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit.

Die auf diese Weise erhaltenen Säuren wurden nun mit einer verdünnten Salpetersäure, in welche das aus Stärke und Salpetersäure entwickelte Gas eingeleitet war, behandelt. Die rohen, flüssigen, fetten Säuren wurden durch diese salpetrige Salpetersäure fest und nahmen schliesslich die Consistenz und Farbe von einem blassgelben Bienenwachs an. Diese feste Masse war nun in Weingeist leicht löslich, und aus dieser Lösung wurde eine gelbe und noch unreine Palminsäure durch Abdampfen des Weingeistes gewonnen. Sie wurde durch wiederholte Krystallisationen gereinigt und erhielt dadurch einen Schmelzpunct, der zwischen 113—114° F. lag. Im Weingeist blieb ein gelbes Oel aufgelöst, welches durch Verseifung mit Kali eine rothe Farbe annahm.

Die Palminsäure, die man auf diese Weise aus Weingeist krystallisirt erhält, stellt sich in krystallinischen Massen dar. Hat man sie geschmolzen, so erstarrt sie zu sternförmig krystallinisch gruppirten Massen. Die Säure wurde mit Kupferoxyd verbrannt und gab die folgenden Resultate:

I. 0,074 Grm. gaben 0,2003 Grm. Kohlensäure und 0,079 Wasser.

II. 0,128 Grm. gaben 0,3455 Grm. Kohlensäure und 0,1366 Wasser.

	I.	II.	Im Mittel.
Kohle	73,89	73,61	73,75
Wasserstoff	11,86	11,84	11,85
Sauerstoff	14,25	14,55	14,28
	100,00	100,00	100,00.

Um das Atomgewicht dieser Säure auszumitteln, wurde das Silbersalz derselben auf folgende Weise dargestellt. Die reine Säure wurde mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem

Kali in Berührung gebracht und die gebildete Seife nach dem Erkalten der Flüssigkeit davon getrennt. Sie wurde darauf in Weingeist gelöst, um das kohlensaure Kali von derselben zu trennen, und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Die trockne Seife wurde dann in Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt.

Das auf diese Weise dargestellte Silbersalz ist ein blendend weisses Pulver, in Weingeist und Aether unlöslich, in Ammoniak leicht löslich. Die Silberbestimmungen gaben die nachstehenden Resultate:

I. 0,994 Grm. Salz hinterliessen beim Glühen 0,271 Silber.
II. 0,315 Grm. Salz gaben 0,0855 Grm. Silber.
III. 0,3195 Grm. Salz hinterliessen 0,0885 Grm. Silber.

	I.	II.	III.	Im Mittel.
In Procenten:	27,26	27,14	27,69	27,36.

Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht des Silbersalzes 4937, und für die in demselben enthaltene Säure 3486. Das mit Kupferoxyd verbrannte Silbersalz gab die folgenden Resultate:

I. 0,395 Grm. Salz gaben 0,751 Kohlensäure und 0,303 Wasser.
II. 0,2590 Grm. Salz gaben 0,5005 Kohlens. und 0,192 Wasser.
III. 0,2990 Grm. Salz gaben 0,5770 Kohlens. und 0,2190 Wasser.

Oder:

	Berechnet.	I.	II.	III.
C_{34}	52,05	51,64	52,66	52,64
H_{32}	8,16	8,52	8,23	8,12
O_6	12,26	12,48	11,75	11,88
Ag_1	27,53	27,36	27,36	27,36
	100,00.			

Diese Zahlen stimmen mit denen der Säure überein und zeigen, dass sie wasserfrei ist; ihre Formel ist: $C_{34} H_{32} O_5$.

Ich bemerke hierbei, dass die aus Palmin bereitete Säure einen Schmelzpunct von 112° hat, während derjenige der durch directe Krystallisation der fetten Säuren erhaltenen um 2° höher liegt. Um zu entscheiden, ob durch die Verseifung eine Veränderung eingetreten war, wurde eine gewisse Menge reiner Palminsäure, die wie vorhin bereitet war, durch Kali verseift, aus der Seife mit Salzsäure abgeschieden und nach der Krystallisation aus Weingeist analysirt. Ihr Schmelzpunct war 111,5° F.

I. 0,1575 Grm. Säure gaben 0,414 Kohlensäure und 0,1635 Wasser.

II. 0,166 Grm. Substanz gaben 0,4345 Kohlensäure und 0,171 Wasser.

III. 0,0805 Grm. Substanz gaben 0,2115 Kohlensäure und 0,0835 Wasser.

Oder:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	71,68	71,26	71,65
Wasserstoff	11,53	11,44	11,52
Sauerstoff	16,79	17,30	16,83
	100,00	100,00	100,00.

Die Säure war daher durch die Verseifung in ihrer Zusammensetzung verändert. Es wurde ein Silbersalz, ähnlich wie vorhin, daraus dargestellt.

0,3195 Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0886 Silber.

0,1785 Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3425 Kohlensäure und 0,133 Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{24}	52,33	52,05
H_{22}	8,28	8,16
O_6	11,69	12,26
Ag	27,69	27,53
	100,00	100,00.

Dieses Silbersalz hat daher dieselbe Zusammensetzung als dasjenige, welches vor der Verseifung dargestellt war. Es hat die Säure daher im Momente der Abscheidung von der Base ein Aeq. Wasser aufgenommen, im Uebrigen aber weiter keine Veränderung erlitten, wie sich dieses aus der Vergleichung der nachstehenden Rechnung mit den Resultaten der oben angegebenen Analyse ergiebt.

	In Procenten.
C_{24}	71,57
H_{22}	11,57
O_6	16,86
	100,00.

Die Formel der aus der Kaliseife ausgeschiedenen Säure ist daher $C_{24}\,H_{22}\,O_5 + HO$. Dieses Wasseratom ist im Silbersalze durch Silber ersetzt.

Palminsaures Bleioxyd. Wenn man palminsaures Kali in eine Auflösung von Bleizucker giesst, so erhält man ein basisches Salz, welches sich aber nicht von constanter Zusammensetzung darstellen liess.

Palminsaurer Baryt. Dieses Salz wurde durch Fällen von palminsaurem Kali mit Chlorbaryum und Auswaschen des Nieder-

schlages zuerst mit Wasser und dann mit Weingeist erhalten. Es ist ein weisses, seifenähnlich anzufühlendes und in Wasser unlösliches Pulver.

0,391 Grm. Salz gaben 0,1275 schwefelsauren Baryt.

0,547 Grm. Salz gaben bei Verbrennung mit chromsaurem Blei 1,164 Kohlensäure und 0,448 Wasser, oder:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{34}	57,86	58,04
H_{32}	9,09	9,08
O_5	11,42	11,35
Ba O	21,71	21,45
	100,00	100,00.

Palminsäureäther. Dieser Aether wurde durch Auflösen von Palminsäurehydrat in heissem Weingeist und Einleiten von salzsaurem Gase in diese Lösung dargestellt. Hierauf wurde Wasser hinzugefügt und der Aether mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Aether krystallisirt, sowie das Wasser kalt wird. Er schmilzt bei 61° F. und ist in heissem Weingeist sehr leicht löslich, in kaltem dagegen nur in geringem Grade. Mit Kupferoxyd verbrannt, wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,126 Grm. Subst. gaben 0,335 Kohlens. u. 0,1385 Wasser.

II. 0,070 Grm. Subst. gaben 0,1855 Kohlens. u. 0,076 Wasser.

III. 0,129 Grm. Subst. gaben 0,345 Kohlens. u. 0,141 Wasser.

Die zur Analyse verwandte Probe war nochmals aus Weingeist umkrystallisirt.

	Berechnet.	I.	II.	III.
C_{38}	72,85	72,51	72,27	72,93
H_{37}	11,82	12,22	12,05	12,13
O_6	15,33	15,27	14,68	14,94
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Säure ist daher mit einem Aeq. Aether verbunden und die Formel dieses zusammengesetzten Aethers ist:

$$C_4 H_5 O, C_{34} H_{32} O_5.$$

Palmin. Es bleibt noch übrig, die Zusammensetzung des Palmins selbst anzugeben. Um das Palmin darzustellen, wurde Ricinusöl mit verdünnter Untersalpetersäure so lange in Berührung gebracht, bis es fest wurde. Das feste Fett wurde durch wiederholtes Auflösen in Aether, worin es sehr leicht löslich ist, gereinigt. Aus der Aetherlösung setzt es sich in undurchsichtigen Körnern ohne Spur von Krystallisation ab. Es hat seinen Schmelzpunct bei 43° C.

I. 0,0865 Grm. Substanz gaben nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd 0,231 Kohlensäure und 0,089 Wasser.

II. 0,123 Grm. Subst. gaben 0,3295 Kohlensäure und 0,128 Wasser,

Oder:

	Berechnet.	I.	II.
C_{27}	73,02	72,84	73,06
H_{34}	11,18	11,43	11,56
O_{6}	15,80	15,73	15,38
	100,00	100,00	100,00.

Diese empirische Formel führt auf die folgende rationelle:

Palminsäure	$C_{34}\ H_{32}\ O_{5}$
Lipyloxyd	$C_{3}\ H_{2}\ O_{1}$
Palmin	$C_{27}\ H_{34}\ O_{6}$.

Wenn diese Säure ein Aeq. Wasserstoff mehr enthielte, oder wenn die Analyse es erlaubte, 33 Aeq. Wasserstoff statt 32 zu nehmen, so würde sich diese Säure in die Margarylreihe ordnen lassen, wenn man die Formeln Redtenbacher's dafür annimmt:

Margarinsäure	$C_{34}\ H_{33}\ O_{3}$
Palminsäure	$C_{34}\ H_{33}\ O_{5}$
Stearinsäure	$(C_{34}\ H_{33})\ O_{5}$.

Die Analyse aber gestattet diese Annahme nicht. Berzelius, Dumas und Mulder vermuthen, dass das Margaryl einen andern Kohlenwasserstoff, nämlich den $C_{34}\ H_{34}$ enthalte. In diesem Falle schliesst sich die Palminsäure auf eine sehr interessante Weise der Margarinsäure an. Die Palminsäure $C_{34}\ H_{32}\ O_{5}$ kann in der That als Margarinsäure $C_{34}\ H_{34}\ O_{3}$ betrachtet werden, worin zwei Aeq. Wasserstoff durch zwei Aeq. Sauerstoff vertreten sind:

Margarinsäure	$C_{34}\ H_{32}\ H_{2}\ O_{3}$
Palminsäure	$C_{34}\ H_{32}\ O_{2}\ O_{3}$.

Schon früher habe ich einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Oenanthsäure und Myristicinsäure nachgewiesen:

Myristicinsäure	$C_{28}\ H_{27}\ O_{3}$
Oenanthsäure	$C_{28}\ H_{26}\ O_{4}$.

Bei diesen letzteren beiden findet eine solche Substitution statt.

XXXIV.

Ueber die Umwandlung von Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure.

Von

Dumas.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XVIII, p.* 503.)

Die Reisenden, welche Popayan besucht haben, beschreiben mit Interesse den bewunderungswürdigen Wasserfall, den der Rio Passambio oder Rio Vinagre in einiger Entfernung von den Mündungen des Vulcans Puracé, aus welchem er austritt, bildet, wiewohl das durch den Sturz umhergeworfene Wasser in weite Entfernung hin saure Tröpfchen verbreitet, die einen längeren Aufenthalt in der Nähe des grossen Amphitheaters von Trachyt, in dessen Mitte sich der Wasserfall hinabstürzt, beschwerlich machen.

Humboldt und Boussingault haben gezeigt, dass das saure Wasser des Rio Vinagre freie Schwefelsäure und freie Salzsäure enthält.

Ohne mich dabei aufzuhalten, woher die freie Salzsäure kommt, die sich in vielen Vulcanen findet, will ich hier nur auf die Entstehung der Schwefelsäure die Aufmerksamkeit richten.

Sie erzeugt sich in einer ganz besonderen Localität, auf welche kürzlich die Aufmerksamkeit der Academie gelenkt wurde, nämlich in den *Fumarolen*, welche die Lagonis von Toscana charakterisiren. Aus denselben Oeffnungen, aus welchen in einem fort Wasserdämpfe aufsteigen, welche Borsäure mit sich führen, die man daselbst gewinnt, dringt auch eine geringe Menge Schwefelwasserstoff hervor.

Die Erfahrung aber lehrt, dass diese Dämpfe oder das Wasser, das sie mit sich fortreissen, wiewohl es keine freie Schwefelsäure enthält, sobald es auf den kohlensauren Kalk des Bodens gefallen ist, hier Gips erzeugt.

Es ist klar, dass das Schwefelwasserstoffgas die Veranlassung zur Entstehung der Schwefelsäure und des Gipses giebt, den man so gewöhnlich in der Nähe der Fumarolen trifft und den die

Analysen in dem Schlamme der Lagonis, in deren Wasser und der Borsäure, die man daselbst gewinnt, nachweisen.

Eine solche Erzeugung von schwefelsaurem Kalk habe ich auch in einer sehr berühmten Anlage, auf welche Francoeur bereits die Aufmerksamkeit gelenkt hat, nämlich in den Schwefelbädern von Aix in Savoyen bemerkt.

Die Säle, in welchen das Wasser zur Benutzung für die Bäder vertheilt wird und namentlich für die Duschbäder, welche aus einem Kalkstein gebaut sind, verwandeln sich so schnell in Gips, dass man sich genöthigt sah, den Kalkstein durch Backsteine zu ersetzen. Die Thüren können nicht gut mit den gewöhnlichen Eisenbeschlägen versehen werden, indem dieses Metall zu schnell zerfressen wird; man versieht sie mit kupfernen Riegeln, die indessen auch bald angegriffen werden. Die Wässer von Aix zeigen somit dieselben Erscheinungen als die Lagonis in Toscana. Aber man nimmt hier noch eine besondere Erscheinung wahr. Die Vorhänge nämlich, welche in der Anstalt dazu dienen, die Kranken zu isoliren, werden von dieser Säure bald so angegriffen, dass das Zeug, wenn man es, ohne es zu waschen, in einer Flasche aufbewahrt, zu Pulver zerfällt, sobald man es ein wenig reibt.

Die Dämpfe der Wässer zu Aix enthalten keine Schwefelsäure. Gefässe, welche, mit Lakmustinctur oder Chlorbaryumlösung erfüllt, ihrem Einflusse ausgesetzt wurden, zeigten nicht die mindeste Spur von Schwefelsäure an.

Die Quantitäten von Schwefelsäure aber, welche sich in dem Leinen bilden, sind so gross, dass man in der Anstalt die Anwendung der Leinwand zur Herstellung der Zellen aufgeben musste, weil sie zu schnell zerfressen wurde.

Endlich, so wie dieses schon die Herrn Bonjean und Francoeur erkannt hatten, enthalten die Dämpfe der Wässer von Aix keine freie Schwefelsäure, wennschon man diese in allen Substanzen findet, die davon getroffen werden. Man muss hieraus den Schluss ziehen, dass die Schwefelsäure durch besondere Umstände sich aus dem Schwefelwasserstoff erzeuge und dass dieses namentlich durch Vermittlung von Leinen geschehe.

Ich habe versucht, dasselbe Phänomen, welches die Bäder von Aix beobachten lassen, nachzuahmen, und habe angefeuchtete Leinwand in verschiedenen Graden von Feuchtigkeit einer mit Schwefelwasserstoff gemengten Luft ausgesetzt.

Als ich mit Schwefelwasserstoff gemengte Luft durch ein Glasrohr strömen liess, worin sich Stücken von Leinen oder Baumwolle befanden, bemerkte ich keine merkliche Mengen von erzeugter Schwefelsäure, so lange das Gas trocken war. Wenn das Gas feucht war, so bemerkte ich bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach Verlauf einiger Tage auch noch keine Schwefelsäure; wenn aber die Temperatur auf 40—50° gesteigert wurde, und noch mehr, wenn sie bis auf 80—90° gebracht wurde, so bildeten sich nach Verlauf von 24 Stunden sehr merkliche Mengen von Schwefelsäure.

Diese Entstehung von Schwefelsäure zeigt sich der Dauer des Versuchs proportional, und wenn man den Versuch einige Tage fortsetzt, so kann man so viel Schwefelsäure aus dem Leinen auswaschen, dass man eine stark saure Reaction und starke Trübung in Chlorbaryumlösung damit hervorbringt. Diese Art der Verbrennung ist ganz und gar von derjenigen verschieden, welche durch Entzündung von Schwefelwasserstoff an der Luft Statt hat. Denn hierbei bilden sich bekanntlich schweflige Säure, Schwefel und nur Spuren von Schwefelsäure.

In unserm Falle aber wurde nur Schwefelsäure, keine schweflige Säure und kein Schwefel gebildet.

Lässt man dagegen in Wasser gelösten Schwefelwasserstoff an der Luft stehen, so bilden sich vorzugsweise Wasser und freier Schwefel, der sich ausscheidet. Es ist Jedem bekannt, dass dieser Schwefelabsatz alle Schwefelquellen charakterisirt.

Endlich existirt noch eine andere Verbrennung des Schwefelwasserstoffs an der Luft, die man nicht mit derjenigen, welche ich so eben beschrieben habe, verwechseln darf. Eine Kohle, welche in Schwefelwasserstoffgas getaucht war und dann in Sauerstoffgas gebracht wurde, erhitzte sich nach Thénard's Versuch bis zum Glühen, und es fanden sich nach einer eingetretenen Explosion freier Schwefel, Wasser und schweflige Säure.

Es haben also manche poröse Körper, wie z. B. das Leinen, die Eigenschaft, den Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure zu verwandeln, wozu eine Temperatur erforderlich ist, die nicht viel höher ist als die gewöhnliche.

Ich will später zeigen, auf welche Weise die Bildung von schwefelsauren Salzen aus Metallen stattfindet, wenn diese an

feuchter Luft mit Schwefelsäure in Berührung kommen; das Verhalten ist hierbei nicht so einfach.

Indem ich mich zunächst darauf beschränke, die Bildung der Schwefelsäure unter dem Einflusse poröser Körper dargethan zu haben, füge ich noch die beiden nachstehenden Bemerkungen hinzu.

Man hat in den grossen Städten, namentlich in London, die Bemerkung gemacht, dass Eisen und andere Metallmassen bald angefressen werden, sobald man sie der Luft aussetzt, und hat dieses der schwefligen Säure zugeschrieben, welche sich durch die Verbrennung der Steinkohlen bildet. Es wäre indessen zu prüfen, ob die grossen Quantitäten Schwefelwasserstoff, welche sich aus den Kloaken der grossen Städte entwickeln, nicht an dieser Erscheinung des Anfressens an der Luft stehender Metalle Theil habe.

Denn es können diese Ausdünstungen von Schwefelwasserstoff zu einer langsamen Bildung von Schwefelsäure Veranlassung geben, welche dann überall, wo sie Basen trifft, damit schwefelsaure Salze bildet.

Diese aber bilden wiederum, wo sie mit organischen Materien in Berührung kommen, so wie dieses von Chevreul, Vogel und Lewy beobachtet wurde, Schwefelwasserstoff, der sich an feuchter Luft in Berührung mit den feuchten Resten von Pflanzen auf's Neue in Schwefelsäure verwandelt.

Der Schwefel kann daher durch die Luft aus den schwefelsauren Salzen, die denselben in Gestalt von Schwefelsäure gebunden und in den grossen Wassermassen gelöst enthalten, zur Erde gelangen und hier den Pflanzen und somit auch den Thieren, welche sich von denselben ernähren, einen nothwendigen Bestandtheil liefern.

Man muss sich in der That an die Bedeutung des Schwefels für die Erzeugung der stickstoffhaltigen Bestandtheile von Pflanzen und Thieren erinnern, sie enthalten durchschnittlich ein Procent Schwefel.

Die 10 Kilogrm. trockner stickstoffhaltiger Materien, welche ein Mensch etwa enthält, haben einen Schwefelgehalt von 100 Grm., wie man sieht, eine wesentliche Menge desselben.

Die ganze Bevölkerung von Frankreich enthält gewiss nicht weniger als 2 Millionen Kilogrm. Schwefel. Wenn man sich aber

eine Vorstellung machen will von dem ganzen Schwefel, der in den Pflanzen und Thieren von ganz Frankreich enthalten ist, so kann man diese Menge mindestens verzehnfachen.

Eine regelmässige Thätigkeit, welche auf der Oberfläche der Erde den Pflanzen und Thieren, welche darauf leben, so bedeutende Mengen an Schwefel zuführt, verdient gewiss die Aufmerksamkeit der Freunde der Natur.

Ohne hiermit behaupten zu wollen, dass ich den Vorgang, durch welchen diese Uebertragung Statt hat, entdeckt habe, hoffe ich, dass diese Bemerkungen dazu beitragen mögen, denselben kennen zu lernen.

XXXV.

Darstellung der Baldriansäure

aus der Baldrianwurzel fand Aschoff am zweckmässigsten durch Destillation der Wurzel mit Wasser ohne Zusatz von Säure, da die letztere essigsaure und ameisensaure Salze zerlege, deren Säuren dann ebenfalls mit übergehen und das wässerige Destillat, auf dem die ölige Baldriansäure schwimmt und das selbst eine concentrirte wässerige Auflösung derselben ist, verunreinigen. Beide Säuren fand Aschoff an Kalk gebunden. Ausserdem enthält die Wurzel Aepfelsäure. Die Angabe Riegel's, dass das baldriansaure Ammoniak sublimirbar sei, fand Aschoff nicht bestätigt. (Arch. der Pharm. XLVIII, 276.)

XXXVI.

Zerlegungen von Harnsteinen eines Schweines und eines Pferdes.

Bley und Diesel analysirten einen Blasenstein eines Schweines, der 670 Gran wog. Er zeigte beim Durchsägen 4 Schichten, welche resp. ½ Linie, 2, ¼, 3—4 Linien dick waren, die einen

Kern von der Grösse eines kleinen Hühnereidotters umgaben. Der Kern selbst sass sehr lose.

Die Analyse ergab:

Eiweiss	4,5
rothes Harz	3,5
grünes Harz	0,5
Fett	1,5
kohlensauren Kalk	44,5
phosphors. Amm.-Magnesia	60,55
Schwefelcalcium	2,236
Humussäure u. Kieselsäure	1,5
Feuchtigkeit und Verlust	26,214
Summa:	145,000.

Ohme zerlegte den Blasenstein eines Pferdes von 10 Jahren, welcher 11 Loth wog und durch den Steinschnitt erhalten war. Die hellbräunliche Oberfläche war mit krystallinischen Warzen bedeckt. Das spec. Gewicht der verschiedenen Schichten schwankte zwischen 2,07 — 2,10.

Er bestand in 100 Theilen aus:

Kohlensaurem Kalk	73,61
kohlensaurer Magnesia	2,75
schwefelsaurem Kalk	3,5
oxalsaurem Kalk	2,2
phosphors. Ammon.-Magnesia	1,5
Fett und Schleim	13,18
Wasser	1,8
Verlust	1,41.

(Archiv der Pharmacie XLVIII, 286.)

XXXVII.

Ueber die Darstellung und quantitative Bestimmung des Nicotins.

Von

Schloesing.

(Compt. rend. XXIII, 1142.)

Man behandelt den Tabak mit Wasser und concentrirt die Lösung; das Extract wird in Alkohol aufgenommen, welcher decantirt und eingedampft wird. Der Rückstand wird mit Kali und

darauf mit Aether behandelt, welcher das Nicotin löst; durch Fällung mit Oxalsäure schlägt man dasselbe nieder. Der Niederschlag wird mit Aether gewaschen, mit Kali behandelt und in Aether aufgenommen, welcher sodann abdestillirt wird. Der Rückstand ist gefärbt, aber klar und enthält Nicotin, Wasser, Aether und Ammoniak. Einen Tag lang bei 140° im trocknen Wasserstoffstrom erhalten, verliert das Nicotin die Beimengungen und geht selbst bei 180° farblos und rein über.

1 Kilogrm. Tabak vom Lot kann auf diese Weise 50 bis 60 Grm. Nicotin geben.

Die Zusammensetzung des Nicotins ist nach meiner Analyse $C_{20}H_{14}N_2$, wie sie Melsens gefunden. Es scheint, als müsse das Aequivalent = 1012,5 verdoppelt werden. 500 Th. Schwefelsäure neutralisiren 2 . 1012,5 Nicotin. Dieses ist eine starke Basis, fällt die Oxyde des Eisens, Mangans, Silbers; es ist nicht wahrscheinlich, dass die gegen Lakmus neutral reagirende schwefelsaure Verbindung ein basisches Salz sein sollte. Wenn Nicotin in ein Baryt- oder Kalksalz gebracht wird und man leitet durch die Lösung Kohlensäure, so fällt ein Aeq. Baryt- oder Kalk-Carbonat auf 2025 Th. Nicotin.

Das Nicotin absorbirt Feuchtigkeit aus der Luft; es kann von Wasser, Aether und Ammoniak völlig befreit werden. Es genügt hierzu, es unter eine Glocke über Quecksilber zu bringen, welche Wasserstoff enthält und zugleich eine Schale mit Schwefelsäure bedeckt.

Das Nicotin kann mit Leichtigkeit und Genauigkeit in den Tabakblättern oder deren Fabricaten bestimmt werden. Mit Hülfe eines Apparats zu ununterbrochner Destillation erschöpft man 10 Grm. Tabak mit ammoniakhaltigem Aether. Dieser wird gekocht, wodurch das Ammoniak verjagt wird. Man decantirt die Flüssigkeit und neutralisirt, nach Verdampfung des Aethers, das Nicotin mit einer titrirten Schwefelsäure. Dieses Verfahren lässt sich ohne Zweifel ganz ähnlich auch auf die meisten übrigen Alkaloide anwenden.

Ich habe mich überzeugt: 1) dass das Nicotin auf jene Weise durch Ammoniak und Aether völlig ausgezogen wird; 2) dass ein blosses Kochen hinreicht, um das gelöste Ammoniak zu verjagen; 3) dass während des Kochens kein Nicotin entweicht; 4) dass die Mengen des Nicotins, die zur Sättigung der Schwefel-

säure erforderlich sind, den Mengen derselben proportional sind; 5) dass ausser dem Nicotin keine andere Substanz vorhanden ist, welche die Schwefelsäure absorbiren kann; 6) dass, wenn der Tabak noch andere Basen enthält, diese auf keine Weise die Reaction beeinträchtigen.

Es wurde endlich aus 10 Grm. Tabak vom Lot alles darin enthaltene Nicotin, soweit möglich, ausgezogen, gewogen und analysirt; es betrug 0,766 Grm. Nach der angegebenen Methode fand man 0,796 Grm.

Die Prüfungen mit den Tabaksorten von Frankreich und Amerika gaben folgende Resultate:

Lot	7,96	p. C.	in	100	Theilen	trockn.	Tabak,
Lot u. Garonne	7,34	„	„	—	„	„	„
Nord	6,58	„	„	—	„	„	„
Ile-et-Vilaire	6,29	„	„	—	„	„	„
Pas-de-Calais	4,94	„	„	—	„	„	„
Elsass	3,21	„	„	—	„	„	„
Virginien	6,87	„	„	—	„	„	„
Kentucky	6,09	„	„	—	„	„	„
Maryland	2,29	„	„	—	„	„	„
Havanna weniger als	2	„	„	—	„	„	„

Der an Nicotin reichste Tabak ist am meisten geeignet zu Schnupftabak. Beim Schnupftabak ergab die Probe 2,04 p. C. Nicotin, so dass durch die Gährung noch $\frac{2}{3}$ davon zerstört werden. Das Ammoniak ist im Schnupftabak gebunden, das Nicotin zum Theil als neutrales Salz, zum Theil frei oder als basisches Salz.

XXXVIII.

Absoluter Alkohol

wird nach Casoria am leichtesten dadurch erhalten, dass man starken Alkohol auf entwässerten Kupfervitriol giesst und mit diesem anhaltend schüttelt. Man setzt diese Behandlung so lange fort, als sich das Salz noch blau färbt, und destillirt endlich die decantirte Flüssigkeit. Will man Alkohol auf die absolute Reinheit von Wasser prüfen, so schüttelt man denselben mit dem ent-

wässerten Kupfervitriol. Verändert dieser seine weisse Farbe in eine blaue, so war noch Wasser zugegen. *(Journ. de Chim. méd. 1846. 467.)*

XXXIX.

Ueber ein neues Mineral, welches aus kohlensaurem Zink, Kupfer und Kalk besteht.

Von

Delesse.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XVIII. p. 478.)

Ein sibirisches, bei Laktefskoï im Altaigebirge vorkommendes Mineral, wovon sich eine Probe im königlichen Garten befindet, scheint eine neue Mineralspecies zu enthalten. Jenes Mineral ist ein dichter Galmei, der sehr thonig ist und ein wenig Schwefelkupfer enthält. Dieser Galmei ist von gelblich-weisser Farbe und dem Zinkerz von Oberschlesien sehr ähnlich. In den Drusenräumen des Minerals findet sich eine blaugrüne Substanz, welche als ein für sich bestehendes Mineral angesehen werden muss. Sie besteht aus lauter einzelnen Prismen, welche rechtwinklig auf der Oberfläche der Drusenräume stehen und oft eine Länge von 5 Millim. haben. Diese Prismen sind von himmelblauer Farbe und perlmutterglänzend.

Die Dichte fand sich bei einer von Chessy erhaltenen Probe von 3,320 spec. Gewicht. Die faserige Substanz wurde der Analyse unterworfen.

In einer an einem Ende geschlossenen Glasröhre erhitzt, nimmt sie eine schwarze Farbe an, behält aber ihre faserige Textur; zu gleicher Zeit decrepitirt sie und man bemerkt eine wesentliche Menge von ausgetriebenem Wasser. Mit Hülfe von Säuren erkennt man einen Gehalt an Kohlensäure.

Vor dem Löthrohre erhält man auf der Kohle einen Zinkbeschlag; mit Hülfe von Natron und von Phosphorsalz findet man Kupfer.

Auf nassem Wege endlich fand sich Zinkoxyd, Kupferoxyd und Kalk.

Das gepulverte Mineral löst sich leicht in Ammoniak und mit Abscheidung von kohlensaurem Kalk auch in kohlensaurem Ammoniak, und zwar bleibt der kohlensaure Kalk dabei rein und frei von den übrigen Bestandtheilen des Minerals zurück.

Die Analyse dieses Minerals ergab:

1,137 Grm. Substanz gaben:

	Gefunden.			Nach unt. stehender Formel berechnet.
Kohlensäure und Wasser	29,90 } 100			
Summe der Oxyde	70,10 }			
		Sauerstoff.	Verhältn.	
Kohlensäure	21,45		15,60	20 42
Zinkoxyd	32,02	6,31 }		32,24
Kalk	8,62	2,42 }	14,67	7,45
Kupferoxyd	29,46	5,94 }		31,55
Wasser	8,45		7,51	8,35.

Man findet hiernach die Sauerstoffmengen ziemlich genau in dem Verhältniss von 1 : 2 : 2. Nur die Quantität der Kohlensäure ist um etwas höher, was vielleicht von einer geringen Menge beigemengten kohlensauren Kalkes herrührt. Die Oxyde von Zink, Kupfer und der Kalk verhalten sich wie 3 : 3 : 1, und wenn man nach den angegebenen Daten die Zusammensetzung des Minerals berechnet, so erhält man die Formel:

$$2\,(CaO, CO_2 + ZnO, CO_2) + 3\,(2\,CuO, CO_2 + HO) + 4\,ZnO, HO.$$

Das Mineral enthält demnach 2 Aeq. neutrales kohlensaures Kalk- und Zinksalz, mit 3 Aeq. Malachit und 4 Aeq. Zinkoxydhydrat verbunden.

Nimmt man indessen an, dass der Kalk nicht gerade nothwendig als neutrales kohlensaures Salz darin enthalten zu sein braucht, so kann man die Formel auch so geben:

$$3\,(2\,ZnO, CO_2 + HO) + 3\,(2\,CuO, CO_2 + HO) + 2\,CaO, CO_2 + HO.$$

Und vor dieser würde die folgende einfachere Formel vorzuziehen sein:

$$2\,(CaO, CuO, ZnO)\,CO_2 + HO.$$

Nach dieser Formel würde das Mineral ein basisches kohlensaures Zink-, Kupfer-, Calciumoxydsalz mit 1 Aeq. Wassergehalt sein.

Wenn man die Formel des Malachits $2\,CuO, CO_2 + HO$ damit vergleicht, so kann man es auch als einen kalk- und zinkhaltigen Malachit betrachten, in welchem das Kupferoxyd durch

jene beiden Oxyde zum Theil substituirt ist. Mit dem Malachit steht dieses Mineral in naher Beziehung, es ist demselben in der Art des Vorkommens, in dem faserigen Gefüge und im spec. Gewichte ähnlich.

Die Sammlung der *Ecole des mines* enthält ein Mineral aus den Kupfergruben von Chessy (Rhonedepartem.), dessen Hauptmasse kohlensaures Zinkoxyd oder vielmehr ein thoniger Galmei von gelblicher Farbe ist. Im Innern dieses Minerals bemerkt man seidenglänzende, apfelgrüne, in's Bläuliche ziehende Fasern, die strahlenförmige, zu Bündeln vereinigte Warzen bilden, die dem Pyrophyllit vom Ural ähnlich sind. Die Analyse zeigte, dass dieses Mineral dieselbe Zusammensetzung habe als das vorige, nur war der Gehalt an Kalk um ein Weniges geringer:

			Sauerstoffgehalt.
Kohlensäure und Wasser	27,65	100	
Summe der Oxyde	72,35		
Kohlensäure	19,88		14,57
Zinkoxyd	41,19		
Kalk	2,16		14,57
Kupferoxyd	29,00		
Wasser	7,62		6,77.

Man findet das Verhältniss des Sauerstoffs in der Kohlensäure, den Oxyden und dem Wasser = 2 : 2 : 1.

In der holzartigen Blende der Kupfergruben zu Temperino in Toscana scheint ebenfalls dasselbe Mineral vorzukommen. In den Höhlungen dieser Blende bemerkt man strahlenförmige, seidenglänzende Fäden. Sie finden sich darin häufig in späthigem kohlensaurem Kalk und sind mit demselben zuweilen so innig gemengt, dass derselbe bläulich gefärbt erscheint. Die Dichte dieses kohlensauren Kalkes ist 2,913.

Die untersuchten Proben dieses Minerals konnten nie völlig frei von kohlensaurem Kalk erhalten werden, es ist aber sehr wahrscheinlich, dass dieses Mineral dasselbe ist als die vorigen.

Im Uebrigen fanden sich in der Sammlung des königlichen Gartens so wie in der der *Ecole des mines* eine grössere Menge von Varietäten von blaugrüner bis hell türkisblauer Farbe, und man fand dieses Mineral meistens als kupferschüssigen Galmei oder selbst als Malachit aufgenommen.

Die Hauptfundorte dieses Minerals sind die Maremmen von Volteranois in Toscana. Es findet sich daselbst nach den untersuchten Proben in strahlenförmig auseinanderlaufenden Fasern

von heller türkisblauer Farbe mit Perlmutterglanz neben kohlensaurem Zink, Eisenoxyd und Manganoxyd auf einem Gange von dichtem Quarz. Auch findet man andere Proben von Framont in den Vogesen, aus Tyrol und aus Sibirien, und überall zeigen die begleitenden Mineralien, dass es durch Zersetzung von Kupfer- und Zinkerzen entstanden sein muss.

Man darf indessen mit dem vorigen Minerale nicht gewisse kupferschüssige Arten von kohlensaurem Zink verwechseln, welche grün oder selbst olivengrün sind; sie haben weder die faserige Structur noch den Perlmutterglanz, sondern eine blätterige Textur und sie sind auch wohl in ausgebildeten Rhomboëdern krystallisirt und vollkommen durchsichtig.

Von bekannten Mineralien scheint der Aurichalcit das einzige zu sein, welches diesem neuen nahe steht. Die von Böttger über dieses Mineral angestellte Analyse giebt mit der des neuen ziemlich übereinstimmende Resultate, wenn man annimmt, dass bei der Art und Weise der Ausführung, indem das Mineral mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen wurde (Poggend. Ann. 48. Bd.), der für Zinkoxyd genommene Niederschlag noch kohlensauren Kalk enthielt.

Endlich wäre es noch möglich, dass das von Zinken mit dem Namen *Kalkmalachit* bezeichnete Mineral, welches nach Haidinger die Formel:

$$(CuO, CaO)\ CO_2 + x\ Aq$$

hat, eine Varietät des unserigen wäre, denn es hat so ziemlich dieselben physischen Eigenschaften, und ausserdem sind die Mengen von schwefelsaurem Kalk und Eisen, welche es enthält, als fremde Beimengungen zu betrachten.

Wenn schon sich das Mineral, welches im Vorigen beschrieben ist, immer nur in geringer Menge findet, so kommt es doch an vielen Orten auf Kupfer und Zink führenden Gängen vor. Da es eine bestimmte Mineralspecies auszumachen scheint, so erhält es seinen Namen nach Hrn. Burat, welcher zum Studium dieses Minerals alle Proben seiner Sammlung dem Verf. übergab.

XL.

Entdeckung der Gegenwart eines neutralen kohlensauren Alkali's in dem Bicarbonat desselben.

Chevallier fand, dass man die Beimischung des Stärkezuckers zu dem Rohrzucker dadurch leicht entdecken kann, dass man diesen mit einer Kalilösung erhitzt. Bei Gegenwart von Stärkezucker wird sie gelb oder selbst roth. Diese Eigenschaft besitzen alle Alkalien (und alkalischen Erden), auch das Ammoniak; selbst die kohlensauren Alkalien, obwohl die kohlensaure Kalkerde sie nur in sehr geringem Maasse zeigt. Die Bicarbonate zeigen die Reaction nicht, so dass Cottereau d. J. dieses Verhalten benutzt, um die einfachen Carbonate in den Bicarbonaten nachzuweisen. Entsteht in der Wärme die gelbe oder braune Färbung, so sind diese nicht frei von jenen. *(Journ. de Chim. méd.* 1846. 3.*)*

XLI.

Härtung des Gipses.

Elsner fand, dass der Gips, nach dem Brennen mit Alaunlösung getränkt, an der Luft getrocknet und nochmals gebrannt, eine grössere Festigkeit und Härte erhalte (d. Journ. XXXI. 503). Keating wendet zu demselben Zwecke eine Auflösung von 1 Pfd. Borax an, in 9 Pfd. Wasser gelöst; mit diesem werden die gebrannten Gipsstücken völlig übergossen, bis sie ganz durchdrungen sind; sie werden sodann 6 Stunden stark geglüht, gemahlen und hierauf verarbeitet. Besser noch soll der Effect sein, wenn zu der Lösung 1 Pfd. Weinstein und die doppelte Wassermenge gesetzt und auf gleiche Weise verfahren wird. *(Reports of patent. invent.* 1846. *p.* 184. Polyt. Centralbl. 1847. 126.*)*

XLII.

Zusammensetzung des Gesteins des Oelbergs bei Jerusalem.

Hr. Consul Schmidt aus Jerusalem hatte der Hallisch-Leipziger asiatischen Gesellschaft eine kleine Probe der Felsart mitgetheilt, welche den Oelberg bei Jerusalem bildet. Es besteht dieselbe aus einem gelblich-weissen, sehr bröcklichen, aber porösen Kalkstein, welcher in 100 Th. bestand aus:

Hygroskopischer Feuchtigkeit	0,319
gebundenem Wasser	0,488
Chlorcalcium	0,400
kieselsauren Salzen	0,075
kohlensaurer Kalkerde	98,718.

Eisen, Magnesia und Thonerde waren in Spuren vorhanden. *Md.*

XLIII.

Eine Salpetersäurebildung

erhält man nach Dumas's Beobachtung sehr schnell, wenn man auf eine mit Kalilauge befeuchtete Kreide bei 100° einen mit Ammoniak gemengten Luftstrom leitet. Nach einigen Tagen ist eine bedeutende Menge salpetersaures Kali gebildet. *(Compt. rend. XXIII.* 1020.)

XLIV.

Ozon.

Dr. Williamson hat in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Januar 1847, eine übersichtliche Zusammenstellung der vielfach zerstreuten und unzusammenhängenden Beobachtungen über das sogenannte Ozon gegeben, welchen er einige eigene Versuche hinzufügt.

XLV.

Ueber die Schiessbaumwolle.

Einige Zeit später, als in Deutschland die Schönbein'sche Entdeckung die Tagesblätter durchlaufen hatte, als dieselbe schon zum Gegenstand der Speculation in verschiedenster Art geworden, erhielt die Pariser Academie durch Herrn Dumas Nachrichten, welche von Schönbein selbst ausgingen. Sie waren eben so unvollständig als die, welche schon früher in Deutschland circulirten und von Basel ausgingen. Sie beschränkten sich darauf, die Thatsache mitzutheilen, dass es Schönbein gelungen sei, die Baumwolle in den explosiven Zustand zu versetzen, dass dieses neue Präparat an Kraft das beste Pulver fast um das Vierfache übertreffe, dass es zum Sprengen vorzüglich anwendbar sei, weder Rückstand noch Rauch gebe, wenig Kosten und Vorrichtungen zur Darstellung erfordere und bei dieser keine Gefahr veranlasse. *(Compt. rend. XIV*, 679.*)*

Hr. Morel, Ingénieur civil, zeigte bereits in derselben Sitzung explodirende Baumwolle vor, welche er nach einem ihm eigenthümlichen Verfahren dargestellt haben wollte. Das Verfahren versprach er in der nächsten Sitzung mitzutheilen; es geschah, jedoch *in einem Paquet cacheté*, welches bis heute noch nicht eröffnet ist *(ibid.* 718*)*. Es war diess im Anfange des Octobers, als in Deutschland bereits an mehreren Orten die Versuche über die Darstellung der Schiessbaumwolle mit glücklichem Erfolge angestellt worden waren.

Die Hoffnung, Hr. Schönbein würde bald das Verfahren, das merkwürdige Product herzustellen, veröffentlichen, hielt die Chemiker mit richtigem Tacte ab, voreilige Versuche zu unternehmen, welche nur zu leicht den Verdacht des Eigennutzes hätten erregen können; und selbst die zweite, sogenannte „selbst-

ständige Nachentdeckung" konnte die Chemiker in ihrem richtigen Gefühle nicht erschüttern, obwohl ein jeder den Zusammenhang mit der Xyloïdinerzeugung wohl einsah, wenn auch eben so klar war, dass die Schiessbaumwolle und das Xyloïdin nicht identisch sein konnten.

Die Mittheilung von Otto in Braunschweig *) stürzte das Hinderniss der freien Bewegung um, das Zeichen war gegeben,

---

*) „Vollkommen unabhängig von Schönbein und Böttger, auf eine Beobachtung von Pelouze fussend, die mein „Lehrbuch der Chemie" auf Seite 136 im I. Bande hat, ist es mir gelungen, eine explodirende Baumwolle darzustellen, welche nach den damit vorgenommenen Versuchen in der That ganz geeignet scheint, das Schiesspulver zu ersetzen. Um die Resultate wichtiger Entdeckungen so schnell, als es zu wünschen, auf die höchste Stufe der Vollkommenheit zu bringen, scheint es mir nothwendig, dieselben sofort der Oeffentlichkeit zu übergeben, damit Hunderte und Hunderte sich mit denselben beschäftigen können. Ich verschmähe es deshalb, die von mir gemachte höchst interessante Entdeckung, deren Folgen im Augenblicke gar nicht abzusehen sind, zu verkaufen oder patentiren zu lassen, und bringe sie hiermit zur allgemeinen Benutzung in's Publicum. Zur Darstellung der explosiven Baumwolle wird gewöhnliche, gut gereinigte Baumwolle ungefähr eine halbe Minute lang in höchst concentrirte Salpetersäure getaucht (die, welche ich benutze, ist durch Destillation von 10 Theilen trocknen Salpeters und 6 Theilen Vitriol bereitet), dann sofort in oft zu erneuerndes Wasser gebracht, um sie darin von anhängenden Säuren völlig zu befreien — wobei Sorge zu tragen, dass alle fester zusammenhängenden Theilchen gehörig entwirrt werden — und hierauf stark getrocknet. Das explosive Präparat ist dann fertig. Die Wirkungen desselben erregen Staunen bei Jedem, der sie sieht. Die kleinste Menge explodirt, wenn sie auf einem Ambos mit dem Hammer geschlagen wird, wie Knallquecksilber; durch einen glimmenden Körper entzündet, brennt sie wie Schiesspulver ab, und im Gewehr leistet sie in weit kleinerer Gewichtsmenge vollkommen das, was Schiesspulver leistet. Man wendet die explosive Baumwolle genau so wie Schiesspulver an. Man macht aus derselben einen Pfropfen, stösst diesen in den Lauf, setzt einen Papierpfropfen und dann die Kugel auf. Die Explosion des Zündhütchens bringt die Baumwolle zum Explodiren. Ohne Ausnahme sind Alle, welche den von mir angestellten Versuchen beigewohnt haben, auf das Vollständigste befriedigt; kein Aber hat sich hören lassen. Das unten gegebene Zeugniss ausgezeichneter, mit dem Gewehre vertrauter Männer mag meine Aussagen bestätigen. Indem ich nun diese wichtige Entdeckung gleichzeitig Deutschland, Frankreich, England, Russland, Amerika, überhaupt der allgemeinen Benutzung übergebe, wünsche ich, dass dieselbe recht bald auf die höchste Stufe der Vollkommenheit gebracht werden möge, und

dass alle Chemiker, mit wenig Ausnahmen, sich mit der Verfertigung der Schiessbaumwolle beschäftigten, und bei weitem mehr noch eine unzählige Menge Nicht-Chemiker. Sechs Wochen lang athmeten die öffentlichen Blätter nur Schiessbaumwolle und der Verbrauch an Salpetersäure war kolossal. Die Otto'sche Mittheilung rief die über das verbesserte Verfahren von Knop hervor, der sehr bald viele andere folgten, indem sie zum Theil das Ansehn sich zu geben wünschten, als wären es dritte, vierte, fünfte, zwanzigste „selbstständige Nachentdeckungen!"

Hr. Dumas theilte der Pariser Academie die in Deutschland gemachten Erfahrungen mit, denen Hr. Pelouze einige Bemerkungen über das Xyloïdin hinzufügte, aus denen wir hier einen kurzen Auszug wiedergeben. *(Compt. rend. XXIII,* 209.)

Braconnot entdeckte 1833 das Xyloïdin, indem er Amylum und andere organische Substanzen in Salpetersäure löste und durch Wasser niederschlug. Er hatte nicht die Zusammensetzung der neuen Substanz untersucht und übersah die Gegenwart der Salpetersäure darin; er glaubte, das Amylum behielte bei seinem Uebergange in Xyloïdin sein ursprüngliches Gewicht bei. Später zeigte Pelouze (Journ. Bd. XVI, S. 168), dass das Xyloïdin aus einer Vereinigung der Elemente des Amylums und denen der Salpetersäure entstehe, und erklärte aus dieser Zusammensetzung die ausserordentliche Verbrennlichkeit dieser Substanz. Er fand ferner, was für die späteren Entdeckungen ein wichtiger Vorläufer war, dass man das Xyloïdin auch darstellen könnte, ohne die Cellulose zu lösen, durch unmittelbares Eintauchen des Papiers, der Baumwolle, des Hanfs in concentrirte Salpetersäure, dass dabei die Stoffe ihre Form beibehalten, bei 180° Feuer fangen und mit ganz ausserordentlicher Energie ohne Rückstand verbrennen.

Ich glaubte, sagt Hr. Pelouze, dass diese Eigenschaften in kurzer Zeit Anwendung finden würden, aber ich glaubte keinen Augenblick, dass sie eine Benutzung in den Feuerwaffen haben und das Pulver verdrängen könnten. Das Verdienst, diese Anwendung *) gemacht zu haben, gebührt allein Hrn. Schön-

---

hoffe vertrauensvoll, dass die höchsten und hohen Regierungen geruhen werden, mir dafür das zu geben, was ich als Chemiker ein Aequivalent nennen will."

*) Hr. Pelouze hatte damals, wie man sieht, die Vorstellung, dass das Xyloïdin und die Schiessbaumwolle identisch seien.

bein, und die neuentdeckten Eigenschaften des Xyloïdins werden demselben eine sehr grosse Wichtigkeit beilegen, ohne es allein in die Reihe der Curiositäten rücken zu lassen.

Das explosive Papier wird am besten aus dem im Handel unter dem Namen *Papier-ministre* vorkommenden Papiere hergestellt.

Man taucht es 20 Minuten lang in concentrirte Salpetersäure, wäscht es mit vielem Wasser und trocknet es bei gelinder Wärme. Die Versuche, diess Papier statt des Pulvers anzuwenden, haben seine Vortrefflichkeit in hohem Maasse bewährt.

Diesen Mittheilungen fügten die HHrn. Piobert und Morin die Resultate einiger Versuche hinzu, welche jedoch zeigen, dass sie mit einem schlechten Präparate experimentirt haben; ihre Baumwolle hinterliess nicht nur Kohle bei der Detonation, sondern entzündete dabei auch das Geschützpulver, was eine gut präparirte Baumwolle nicht thut; zugleich schätzen sie den Wärmegrad, der bei der Verbrennung erzeugt wird, auf ungefähr 400°. Dagegen fanden sie die Schiessbaumwolle, mit gleichen Theilen Schwefelsäure und Salpetersäure erhalten, sehr viel wirksamer. Ihre Entzündlichkeit gaben sie bei 175° an, obwohl auch sie bemerkten, dass sie schon bei 100° sich entzünden könne. (*Ibid. p.* 811.)

In einer spätern Mittheilung (*ibid. p.* 837) behauptet Herr Pelouze nochmals die Identität des Xyloïdins mit den explodirenden Substanzen, indem er sagt: Die mehr oder weniger reine Cellulose bringt mit der Salpetersäure eine und dieselbe Verbindung hervor, sowohl wenn man die Verbindung in den flüssigen Zustand hat übergehen lassen, wie es bei Braconnot stattfand, als auch wenn man sie, ohne Formveränderung, durch blosses Eintauchen herstellt. Die Verschiedenartigkeit der Wirkung der verschiedenen Präparate schiebt Pelouze nun auf die Formverschiedenheit und die dadurch herbeigeführte grössere oder geringere Leichtigkeit der Entzündlichkeit u. dergl. m.

Hr. Pelouze fügt noch hinzu, dass zum entzündlichen Papiere sich das Formpapier am besten eigne; der Rückstand eines guten Präparats ist in freier Luft Null; kaum bemerkbar im Rohr, wenn beim Laden etwas Luft darin blieb. Der Rückstand röthet das Lakmuspapier nicht; nur wenn es schlecht dargestellt war, entwickeln sich salpetrige Dämpfe, welche den Lauf angreifen.

Fernere Versuche mit dem Pelouze'schen Präparat wurden von Prélat, Morin und Séguier angestellt (*C. r. XXIII, Cah.* 19), welche sämmtlich die Wirksamkeit desselben bestätigen. Vorzugsweise kräftig fand es Séguier, wenn man es vorher sorgfältig getrocknet hatte. In längeren Gewehrläufen wird die Wirkung gesteigert, doch mehrte sich der Rückstand so, dass man nicht drei Schüsse hinter einander thun konnte, ohne das Gewehr zu reinigen.

Die analytischen Versuche, welche Pelouze angestellt hatte, führten denselben nun dazu, dass Xyloïdin und die explodirende Cellulose verschieden seien. Da er aus 100 Th. Cellulose etwa 170 Th. entzündliche Substanz erhielt, so glaubte er die Formel

$$C_{12} H_9 O_9 + 2 (NO_5 + HO)$$

etwa dafür annehmen zu dürfen. (*Ibid.* 862.)

Einen ausführlichen Bericht über die durch Salpeter-Schwefelsäure erhaltene Baumwolle, namentlich in Beziehung auf die Geschwindigkeit der damit abgeschossenen Kugel, theilte der Obrist Avérös mit. (*Ibid.* 874.)

Die Versuche waren in der Pulverfabrik zu Paris angestellt und zwar mit Hülfe des ballistischen Pendels. Es ergab sich als Mittelresultat, dass 5 Grammen guter Schiessbaumwolle so viel leisteten als 13 — 14 Grm. Pulver.

Für die Fabrication stellten sich folgende Erfahrungssätze heraus:

1) Gleiche Theile Schwefel- und Salpetersäure und gereinigte Baumwolle.
2) Die beste Zeitdauer der Einwirkung scheint 10 — 15 Minuten zu sein.
3) Man kann das ein Mal gebrauchte Gemisch nochmals benutzen; längere Dauer des Eintauchens ist dann vortheilhaft.
4) Die Baumwolle darf nicht über die Flüssigkeit herausreichen.
5) Das Präparat muss langsam getrocknet werden, namentlich nicht, so lange es noch feucht ist, einer höhern Temperatur als 100° ausgesetzt werden.
6) Durch Imprägniren mit Salpeterlösung erhält die Baumwolle noch mehr Kraft.

Die Vorzüge des neuen Pulvers scheinen zu bestehen: in der Reinlichkeit bei seiner Anwendung; in der Lebhaftigkeit der

Verbrennung, ohne dass dabei ein fester Rückstand bliebe; in der Abwesenheit eines übelriechenden Gases; in seiner Leichtigkeit; in der Gefahrlosigkeit bei seiner Handhabung, bei Abwesenheit von Feuer; es giebt keinen Staub und kann nicht streuen; endlich besitzt es eine unberechenbare Kraft, welche man jetzt etwa auf die dreifache des gewöhnlichen Kanonenpulvers schätzen kann.

Die Unbequemlichkeiten der Schiessbaumwolle dagegen sind: ihr grosses Volumen und die damit verbundene Schwierigkeit des Transports; die Erzeugung einer grossen Menge von Feuchtigkeit in den Waffen, welche beim Schuss nachtheiliger als der feste Pulverrückstand wirken kann.

Vergleicht man hiermit die in Deutschland gemachten Erfahrungen, so findet man sie in Betreff der Hauptpuncte hiermit übereinstimmend. Die günstigsten Resultate wurden bei Anwendung der Schiessbaumwolle zum Sprengen erhalten. Nach Versuchen von Köttig ersetzte 1 Loth Schiessbaumwolle 6 Loth Pulver, und bei Versuchen, welche auf der Chemnitz-Riesaer Eisenbahn angestellt wurden, schätzte man die Wirkung von 1 Loth Baumwolle höher als die von 11 Loth Pulver. Das Gestein, welches daselbst gesprengt wurde, ist ein dichter Granulit; die Bohrlöcher waren 21 Zoll tief und hatten 1½ Zoll im Durchmesser.

In Frankreich angestellte Versuche ergaben ähnliche Resultate, und Combes und Flandin berichten über Sprengversuche, die sehr glücklich ausgefallen waren und bei denen man fand, dass die Baumwolle das Pulver etwa um das Fünffache übertraf. Sie theilen ausserdem eine Explosion mit, welche die Baumwolle beim Trocknen in einem Luftstrom von 60—65° C. erlitten hätte. (*Ibid.* 940.)

Weitere Versuche von Séguier beweisen ebenfalls die bei weitem grössere Kraft der Baumwolle als die des Pulvers. Es ergab sich, dass die Schiessbaumwolle 6 Mal so stark war als das Pulver. (*Ibid.* 906.)

Dagegen sprach sich Hr. Piobert lebhaft gegen die Anwendung der Schiessbaumwolle aus. Er hielt sie für höchst gefahrvoll und meinte, dass ihre Wirkung nicht sehr bedeutend sei, dass sie mehr der Wirkung der Perkins'schen Kanonen gleiche; übrigens giebt er gleichfalls an, dass schon unter 100°

ein heisser Luftstrom die Schiessbaumwolle entzünden kann. (*Compt. rend.* *XXIII*, 905.)

Auch Hr. Payen warnt davor, die Baumwolle bei der Temperatur von 100° zu trocknen. (*Ibid.*)

Ueber die Eigenschaften der Schiessbaumwolle sind eine grosse Anzahl einzelner Beobachtungen in verschiedenen Zeitungen in Deutschland wie in Frankreich bekannt geworden. Die Entzündlichkeit derselben unter 100° ist vielfach beobachtet, und es scheint, dass dieselbe bei etwa 90° eintreten kann. Die Entzündlichkeit steigert sich in dem Maasse, als sie austrocknet, und häufig kann man sie längere Zeit im Wasserbade erhalten, ohne, dass eine Entzündung eintritt. Die dabei stattfindenden Explosionen sind viel weniger gefahrvoll als die des Schiesspulvers. Durch den Schlag entzündet sich die Schiessbaumwolle, allein es erfordert dieselbe einen sehr starken Schlag, der indessen bei Erwärmung derselben, wie es scheint, geringer zu sein braucht. Die Entzündung der Schiessbaumwolle unter dem Stoss des Ladestocks ist in vielen Fällen, selbst bei den stärksten Stössen, die man damit ausführen konnte, nicht eingetreten, ist aber ein Mal von Otto beobachtet. Die merkwürdigste Eigenschaft der Schiessbaumwolle ist die Löslichkeit derselben in Essigäther, welche zuerst von Härtig angegeben wurde und später zur Reindarstellung der explosiven Verbindung benutzt worden ist.

Die Gefahr, welche bei Verbreitung der Schiessbaumwolle durch etwaige Verwechslung mit gewöhnlicher Baumwolle drohte, hat viele Vorschläge, die explosive Baumwolle kenntlich zu machen, hervorgerufen. In England wurde die Schiessbaumwolle mit einer bestimmten Färbung in den Handel gebracht. In mehreren deutschen Staaten ist die Färbung der für den Handel bestimmten Schiessbaumwolle bereits gesetzlich vorgeschrieben. In Frankreich billigte Gaudin den Vorschlag, die Schiessbaumwolle nur gefärbt in den Handel zu bringen, doch muss, wie er sagt, um diess allgemein zu machen, durch die Färbung auch die Wirksamkeit erhöht werden. Diess glaubt er zu erreichen, wenn man die Baumwolle vor der Anwendung schwach röstet, so dass sie hellbräunlich wird. Dadurch verliert sie die Elemente des Wassers zum Theil, wird lebhafter brennend mit violetter Flamme und hinterlässt eine geringere Menge Feuchtigkeit nach der Detonation.

Für die Bereitung wendet Gaudin ein Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure an, welches von der letzteren so viel hält, dass es dünnflüssig ist.

Für die Trocknung verwirft er absolut die Anwendung der Wärme und will einen trocknen Luftstrom, durch gebrannten Kalk geführt, statt deren anwenden. *(Compt. rend. XXIII, 980.)*

Wir reihen an das Vorstehende einige Beobachtungen und Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf das Amylum und die holzartigen Substanzen, von Hrn. Pelouze *(Compt. rend. XXIII,* 892), und vervollständigen dieselben durch Anführung der von demselben und anderen Chemikern angestellten Analysen.

„Das Xyloïdin von Braconnot," sagt Pelouze, „und die von mir durch Tränken des Papiers und anderer holzartigen Substanzen mit concentrirter Salpetersäure erhaltenen Verbindungen sind nicht, wie ich früher glaubte, identisch. Ich nenne die letzteren *Pyroxylin* oder *Pyroxyl.* Unter Xyloïdin verstehen wir die in Salpetersäure gelösten und durch Wasser fällbaren Verbindungen.

„Beide unterscheiden sich folgendermaassen: Das Xyloïdin ist sehr löslich in Salpetersäure; die Lösung geschieht sehr schnell, zersetzt sich innerhalb eines Tages. Schon vor acht Jahren bemerkte ich dabei die Bildung einer zerfliesslichen Säure. Das Pyroxylin verändert sich nicht in Salpetersäure. Obwohl das Xyloïdin sehr entzündlich ist, durch den Stoss explodirt, so lässt es doch, in einer Retorte erhitzt, einen beträchtlichen kohligen Rückstand. Das Pyroxylin explodirt bei 175 — 180° sehr heftig und es ist unmöglich, es in einer Retorte zu destilliren. Das Xyloïdin kann man wie eine jede andere organische Substanz analysiren, nur muss man das Kupferoxyd vermehren. Das Pyroxylin zertrümmert die Röhren, selbst wenn man hundert Mal weniger davon nimmt. 5 Milligrm. des Pyroxylins in einer mit Quecksilber gefüllten Röhre erhitzt, bringen eine heftige Detonation hervor; vom Xyloïdin kann eine viel grössere Quantität auf diese Weise zersetzt werden.

„100 Th. trockne Stärke in concentrirter Salpetersäure gelöst und sofort durch Wasser gefällt, geben höchstens 128 — 130 Th. Xyloïdin. 100 Th. Cellulose (Baumwolle oder Papier) geben sowohl nach einigen Minuten als auch nach mehrern Tagen in Be-

rührung mit Salpetersäure 168—170 Th. Pyroxylin. Die über beiden Substanzen stehenden Säuren enthalten kaum Spuren von organischen Stoffen.

„Ich fand vor acht Jahren die Zusammensetzung des Xyloïdins so, dass man sie ausdrücken kann durch ein Aeq. Stärke, welche 1 Aeq. Wasser verloren und dafür 1 Aeq. Salpetersäure aufgenommen hat. Diese Zusammensetzung halte ich noch jetzt für richtig, und die HHrn. Schmarschal, Fehling, Blançard und namentlich Hr. Barreswill sind zu ganz ähnlichen Resultaten in meinem Laboratorium gelangt.

„Das Xyloïdin ist amorph und unlöslich in Wasser und entsteht aus Verbindungen, welche niemals ganz rein sind; bei einer solchen Substanz hat man kein Mittel, über ihre Reinheit zu urtheilen.

„Hr. Buijs-Ballot glaubt, dass das Xyloïdin ein Gemenge mehrerer Substanzen sei, welche mit der Stärke in keiner directen Beziehung ständen; jedenfalls weicht die von ihm gefundene Zusammensetzung noch mehr als die meinige von der des Pyroxylins ab.

„Ich habe Baumwolle und Papier, welches fast keine Asche hinterliess, bei 120° getrocknet und der NO_5, HO und eben so einem Gemenge aus gleichen Theilen Schwefelsäure und jener Säure ausgesetzt. In 10 Versuchen, in denen die Zeit zwischen 10 Minuten bis 48 Stunden lag, war die Gewichtsvermehrung der Baumwolle und des Papiers dieselbe, 68—70 Th. auf 100 Th. der angewendeten Substanz. Wenn die Säuren die richtige Dichtigkeit haben, so ist das blosse Imprägniren damit vollständig ausreichend. Ist das Pyroxylin das einzige Product, welches sich bildet, so muss die Formel:

$$C_{12}H_9O_9,\ 2\ NO_5 + 2\ HO$$

oder:

$$C_{12}H_{11}N_2O_{21}$$

die Zusammensetzung desselben ausdrücken.

C	25,80
H	3,94
N	10,04
O	60,22
	100,00.

„Die Zusammensetzung des Xyloïdins würde sein:

$$C_{12}\ H_9\ NO_{14}.$$

C	34,78
H	4,34
N	6,76
O	54,10
	100,00.

„Die directe Analyse des Pyroxylins glückte nicht, doch kann man die Zusammensetzung aus folgenden Daten ableiten: 100 Th. Cellulose liefern 169 Th. trocknes Pyroxylin; ich neutralisirte nun die ganze Säure, in welche ich die Baumwolle eingetaucht hatte, durch Ammoniak. Das salpetersaure Ammoniak wurde vorsichtig in einer Glasretorte concentrirt, an welcher eine Röhre angebracht war, um die sich entwickelnden Gase zu sammeln. Bei der Zerlegung des Salzes bildete sich keine Kohlensäure, wodurch erhellt, dass ausser der salpetersauren Cellulose sich keine andere organische Verbindung erzeugt. Da ausserdem keine Gasentwickelung stattfindet, so scheint die oben angegebene Zusammensetzung die richtige zu sein."

An die so eben mitgetheilten Analysen von Pelouze knüpfen sich die folgenden:

Péligot giebt nämlich (*Compt. rend. XXIII*, 1085) über die Analyse folgende Mittheilungen:

Um die Verbrennung der Schiessbaumwolle auszuführen, benutzte ich den Apparat, den ich angewendet habe, um das Aequivalent des Urans zu bestimmen (d. Journ. XXXVIII, 153). Die erste Verbrennungsröhre enthält die Schiessbaumwolle. Diese ist in eine Art von Draht geflochten und auf einen feinen Kupferdraht befestigt, dessen Gewicht bekannt ist. Dieser Draht wird in die Verbrennungsröhre gebracht, welche zu zwei Drittel mit weissem, frisch ausgeglühtem Sande angefüllt ist.

Der Beginn der Verbrennung bietet einige Schwierigkeiten dar; wollte man die Schiessbaumwolle ohne weiteres erhitzen, so würde man den Apparat unfehlbar zerschmettern. Um diess zu verhindern, bringt man vor den Kupferdraht eine kleine Menge der Schiessbaumwolle isolirt, welche man detoniren lässt. Die Verbrennungsproducte dieser Substanz verbreiten sich im Innern der Röhre und bewahren die übrige Schiessbaumwolle vor lebhafter Verbrennung. Die ganze Kunst bei der Operation besteht

darin, das Wasser, welches aus der Verbrennung der ersten Portion entstand, auf der übrigen Baumwolle sich ansammeln zu lassen. Ist die Baumwolle einmal befeuchtet und erhitzt man sie in kleinen Abschnitten, so tritt keine eigentliche Verbrennung ein, sondern eine förmliche Destillation, welche Wasser und Salpetersäure liefert, während die organische Substanz mehr oder weniger verändert zurückbleibt und den Sand, der sie umgiebt, schwarz färbt. Um die Operation zu vollenden, leitet man Luft über die glühende Masse, welche die ausgeschiedene Kohle in Kohlensäure umwandelt.

Eben so kann man mit Leichtigkeit die Schiessbaumwolle verbrennen, wenn man in den vordern Theil der Verbrennungsröhre eine Quantität Zucker bringt und diesen durch die Hitze zerlegt. Das Wasser und die empyreumatischen Producte benetzen die Baumwolle, die dadurch ihre grosse Entzündlichkeit verliert. Nach der Verbrennung zieht man von dem erhaltenen Wasser und der Kohlensäure die Quantität ab, welche der Zucker für sich geliefert haben würde.

Die analysirte Schiessbaumwolle war bei der gewöhnlichen Temperatur im Vacuum getrocknet.

1) Durch gleiche Theile Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhalten:

0,388 Grm. gaben 0,318 Grm. $\ddot{C}$ und 0,099 Aq.

2) Durch 1 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. rauchender Salpetersäure:

0,356 Grm. gaben 0,296 Grm. $\ddot{C}$ und 0,085 Aq.

3) Von Pelouze aus Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure dargestellt:

0,500 Grm. gaben 0,427 Grm. $\ddot{C}$ und 0,132 Aq.

Diess giebt:

	I.	II.	III.
Kohle	22,3	22,5	23,2
Wasser	25,5	23,8	26,4
Salpetersäure	52,2	52,7	50,4.

Diess führt zu der Formel: $C_{12}\,H_9\,O_9,\ 3\,NO_5$.

C_{12} = 900,0	22,8		22,80
H_9 = 112,5	25,6		2,85
O_9 = 900,0			
$3\,NO_5$ = 2025,0	51,6	N	13,61
		O	61,74
3937,5.			100,00.

1 Aeq. Cellulose ($C_{12} H_{10} O_{10}$) würde also 1 Aeq. Wasser verlieren und dagegen 3 Aeq. Salpetersäure aufnehmen.

Eine vollständige Detonation würde geben:

$$9 CO + 3 CO_2 + 3 N + 9 HO.$$

Von den in Deutschland angestellten Analysen verdienen besonders folgende hiermit verglichen zu werden:

E. Schmidt und F. Hecker geben (Polyt. Centralbl. Hft. 3. Jan. 1847) für die Zusammensetzung der Schiessbaumwolle als Mittel aus 8 Analysen die folgende Zusammensetzung:

Kohle	25,34
Wasserstoff	2,78
Stickstoff	13,5
Sauerstoff	59,3

und berechnen, nachdem sie die Zusammensetzung der reinen Baumwolle als aus

Kohle	43,27
Wasserstoff	6,30
Sauerstoff	50,43
	100,00

bestehend gefunden hatten, für die Baumwolle die Formel:

$$C_{24} H_{20} O_{20}$$

und für die explosive:

$$C_{24} H_{15} N_5 O_{40}.$$

Die letztere Formel giebt in Procenten:

C_{24}	26,40
H_{15}	2,73
N_5	12,75
O_{40}	58,12
	100,00.

Schönbein und Böttger geben (Allgem. Zeitung 1847. Beil. S. 21, Nro. 3) folgende Zusammensetzung:

Die im Wasserbade getrocknete Schiessbaumwolle gab:

		Berechnet.
Kohlenstoff	27,43	28,1
Wasserstoff	3,54	3,1
Stickstoff	14,26	14,5
Sauerstoff	54,77	54,3
	100,00.	

Die berechneten Zahlen sind aus der Formel $C_9 H_6 N_4 O_{12}$ abgeleitet.

Der hier analysirte explosive Körper war in Essigäther gelöst, welcher nach jenen Chemikern dadurch vollkommen rein erhalten wird.

Pettenkofer's (Polyt. Journ. 6. Hft. Decbr. 1846. S. 445) mitgetheilte Analyse kann allein aus dem Grunde, weil die Stickstoffbestimmung nach der Methode mit Natronkalk vorgenommen wurde, welche in dem Falle, wo man mit salpetersauren Verbindungen zu thun hat, bekanntlich den Stickstoffgehalt nicht mehr in Form von Ammoniak liefert, hier übergangen werden.

Bei Aufstellung der Formeln für die Baumwolle hätten Mulder's Analysen und Formel der Cellulose wohl mehr Berücksichtigung verdient. Nach demselben ist die Formel der Cellulose:

$$C_{24}\,H_{21}\,O_{21}.$$

Die Cellulose der mit Weingeist ausgezogenen Baumwolle gab nach der Analyse von Mulder *(Scheik. Onderz.* 3. *Deel,* 3. *Stuck, S.* 340*)* nach Abzug von 0,003 Asche:

Kohlenstoff	44,91
Wasserstoff	6,40
Sauerstoff	48,69.

Die in Schwefelsäurehydrat gelöste Baumwolle liess nach Mulder beim Ausgiessen der Lösung in viel Wasser eine farblose Substanz fallen, welche die folgende, von der obigen nicht wesentlich verschiedene Zusammensetzung hatte:

	I.	II.
Kohlenstoff	44,46	44,30
Wasserstoff	6,19	6,20
Sauerstoff	49,34	49,50.

Die hier angeführten Zahlen liegen den von E. Schmidt und F. Hecker erhaltenen sehr nahe.

In Verbindung mit den explosiven, aus der Cellulose erhaltenen Producten sind die an demselben Orte von Mulder angegebenen Analysen der 4 Tage lang mit rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelten Cellulose aus Flachs, Eichenholz, Tannenholz, Papier, Rüben u. s. w. zu beachten.

Dieselbe löste sich hierdurch unter Entwicklung von vielem Stickoxydgas zu einer Gallerte auf, die nachher in eine grosse Menge Wasser ausgegossen und nach dem Auswaschen zuerst mit Ammoniak und dann mit Wasser ausgezogen wurde. Die so erhaltenen Stoffe gaben bei der Analyse:

Kohlenstoff	43,5 — 44,2
Wasserstoff	5,8 — 6,2,

also eine Zusammensetzung, welche von der der Cellulose nicht viel abweicht.

Diese Thatsachen berechtigen vielleicht um so mehr, für die explos. Producte die Constitution der Cellulose in denselben beizubehalten.

Ueber die Darstellung der explosiven Präparate bemerkt Pelouze: Die Schwefelsäure, welche Hr. Knop bei der Bereitung des Pyroxylins angewendet hat und deren Benutzung man nicht unterlassen darf, ist von doppeltem Nutzen. Sie concentrirt die Salpetersäure, wenn diese nicht zu sehr verdünnt ist, dann ist sie so wohlfeil, dass der Verlust an Säure dadurch minder nachtheilig wird. Auch hält sie die salpetrige Säure zurück, so dass die Operation weniger unbequem wird. — 1 Vol. Salpetersäure von 1,5 mit 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure gemischt, giebt ein für die Fabrication passendes Gemisch, oder 100 Gewichtstheile der erstern und 125 Gewichtsth. der zweiten.

Im Handel kosten diese Säuren 100 Frcs. und 13—14 Frcs. die 100 Kilogramme. Die gekämmte Baumwolle kostet 200 Frcs. 100 Th. der letztern absorbiren 70 Th. Salpetersäure; setzen wir voraus, dass 30 p. C. derselben noch verloren gehen und eben so die ganze Menge der Schwefelsäure, so haben wir für 170 Kilogrm. Schiessbaumwolle:

für die Baumwolle	200 Frcs.
„ „ Salpetersäure	100 „
„ „ Schwefelsäure	17 „
	317 Frcs.

Die Fabrication mit Papier, und namentlich mit der Pappe, würde noch wohlfeiler sein; jenes würde zu 100 Kilogrm. zu 100—110 Frcs., diese zu 50 Frcs. zu haben sein; hierbei ist jedoch noch kein Arbeitslohn mitgerechnet.

Die Vorzüge des neuen Pulvers sind in die Augen springend; seine Leichtigkeit, Reinlichkeit, die Gefahrlosigkeit des Transports, die Unveränderlichkeit sind besonders von Wichtigkeit.

Das Kanonenpulver besteht aus 75 Th. Salpeter und 25 Th. Kohle und Schwefel; wenn es verbrennt, so hinterlässt es $\frac{3}{4}$ seiner Menge an Rückstand, welcher der Wirkung desselben nichts nützt. Die wirksamen Gase betragen nur kaum $\frac{1}{4}$ der ganzen Masse *). Das neue Pulver verwandelt sich vollständig in elastische Substanzen, daher seine bedeutendere Kraft.

*) Diese Menge ist zu gering angeschlagen. Bei den Pulversorten, welche ich untersucht habe, fand ich stets nahe $\frac{1}{2}$ des Gewichts des Pulvers in Gas übergehen. *Md.*

Ueber die Zersetzungsproducte der Schiessbaumwolle bieten die Tagesblätter gleichfalls eine grosse Sammlung namentlich von zwecklos angestellten oder wenigstens nichts beweisenden Versuchen dar. Beachtenswerthe Beobachtungen und Versuche sind bisher in Deutschland weniger angestellt, unter welchen vorzugsweise folgende zu nennen sind.

Bei Verbrennung in lufterfüllten Räumen bemerkt man stets salpetrigsaures Gas und den Geruch nach Blausäure. Otto machte die Beobachtung, dass in einer Kanone, aus welcher eine Ladung mit explosiver Baumwolle abgefeuert war, sich nicht im mindesten eine saure Reaction zeigte, und hält, wie dieses sehr wahrscheinlich scheint, die unter dem starken zu überwindenden Druck gehemmte Ausdehnung der Gase für die Ursache einer so grossen Anhäufung von Wärme, dass alle Oxydationsstufen des Stickgases zersetzt werden.

E. Schmidt und F. Hecker verpufften explosive Baumwolle in der Toricelli'schen Leere, welche in einem mit Quecksilber gesperrten 5 Fuss langen und 1 Zoll weiten Glasrohre erzeugt war, indem diese Chemiker die explosive Wolle durch von aussen genäherte glühende Körper entzündeten. Nach der Verpuffung lieferte

1 Grm. explosive Baumwolle 556 Cub. Centim. Gas bei 0° und 76 Mm.

Hiervon absorbirte Kali	13—14	p. C.
Eisenvitriollösung	8—9	„
Kalium	0	„

Das rückständige Gas verbrannte nicht mit blauer Flamme, sondern mit der weissen und leuchtenden des Kohlenwasserstoffs. S. Polytechn. Centralbl. Heft 3. Jan. 1847.

Unter den in Frankreich gemachten Beobachtungen über Zersetzungsproducte der Verbindung der Cellulose mit Salpetersäure vergleiche man mit den vorigen die folgenden Notizen.

Dumas macht einige Mittheilungen: In dem Apparat von Gay-Lussac und Thénard kann man die Verbrennung der Schiessbaumwolle sehr gut ausführen. Es entstehen dabei Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, eine Menge salpetrige Säure und Stickoxyd. Dabei sind viele brennbare Substanzen unter den Gasen, deren Flammen die Gegenwart des Cyans verrathen. Bei diesen Producten müssen die Waffen bald angegriffen werden. Doch wird

die Detonation im geschlossenen Raume, beengt durch das Projectil, andere Producte hervorbringen. Eine mit Salpeter getränkte und getrocknete Baumwolle giebt weniger salpetrige Säure.

Bizard hat anstatt der Schiesswolle Baumwolle angewandt, welche mit chlorsaurem Kali getränkt war; sie war ganz ausserordentlich wirksam (*C. r. XXIII*, 983).

Es stellten ferner Fordos und Gélis Versuche über die Detonationsproducte des Pyroxylins an. Sie verbanden eine tubulirte Retorte mit einem Kolben, welcher salpetersaures Silberoxyd enthielt, und liessen in der Retorte kleine Partien Pyroxylin detoniren. Die Dämpfe fällten reichlich die Silberlösung; der Niederschlag liess sich leicht als Cyansilber erkennen. Die Verbrennung mochte langsam oder schnell vor sich gehen, so bildete sich Cyan. Sie glauben, dass es Cyanammonium sei, welches sich bildet. Die erzeugten Gase sind farblos und unter ihnen befindet sich Stickstoffoxyd. (*C. r. XXIII*, 982.)

Ueber die Fabrication der Zündhütchen.

(Von Pelouze, *ibid.* 902.)

In Frankreich werden jährlich etwa 1200 Millionen Zündhütchen fabricirt; ein Jeder weiss, dass die Fabrication gefahrvoll und der Gesundheit nachtheilig ist. Man kann diese mörderische Fabrication, wie ich hoffe, verdrängen. Wenn man explodirendes Papier oder Baumwolle auf einem Ambos mit einem eisernen Hammer schlägt, so explodirt nur ein Theil. Dasselbe geschieht, wenn man das Papier in ein Kupferhütchen bringt und durch den Hahn des Gewehrs den Schlag darauf führt. Das Pulver wird in dem Gewehr nicht entzündet.

Die Detonation wird vollständig und eben so wie mit Knallquecksilber, wenn man statt des Papiers und der Baumwolle Gewebe von Baumwolle, Hanf oder Leinen anwendet. — Etwas gewöhnliches Pulver, oder Kohle, oder Schwefel mit der Schiesswolle vermischt, geben ebenfalls eine sehr gute Zündmasse.

In einer spätern Notiz (1020) zeigt Pelouze, dass ein mit chlorsaurem Kali getränktes Pyroxylin sich vortrefflich zur Zündmasse eigne.

Aus den Verhandlungen der französischen Chemiker führen wir noch nachträglich die folgenden Notizen auf:

Payen giebt an: Die Wolle dürfe niemals aus der Säure reichen, auch müsse man diese nicht auf jene giessen, es finde sonst leicht eine Entzündung statt. Durch Uebergiessen mit einer grossen Menge Wasser kann man dem entstehenden Verluste vorbeugen. Ist die Wolle ganz eingetaucht, so kann sie mehr als 48 Stunden ohne wesentliche Veränderung darin liegen bleiben.

Ein erhitzter Luftstrom entzündet die Wolle beim Trocknen sehr leicht, schon bei 25—30°. Bei der schnellen Trocknung, nahe 100°, durch Wasserdämpfe oder kochendes Wasser, Metallflächen mitgetheilt, welche nun Luft und Baumwolle erhitzen, entzündete sich diese niemals.

Ein Trockenofen mit Luftcirculation, durch Wasser oder Wasserdämpfe bis 30—36° erhitzt, scheint am besten anwendbar. Durch Aether löst sich die Schiesswolle zum Theil auf. Die ungelöste Partie schien etwas weniger lebhaft zu verbrennen. Die Aetherlösung, sehr langsam im Wasserbade unter 100° eingedampft, gab einen durchsichtigen Rückstand, welcher, befeuchtet und wieder getrocknet, sich ablöste in einem durchsichtigen Blättchen, welches mit grosser Lebhaftigkeit verbrannte. Bei einer andern Partie, bei welcher der Aether an freier Luft grösstentheils verdampft war, wurde die sirupdicke Flüssigkeit in einem kleinen Schälchen im Oelbade bis 115° erwärmt. Nach einer Minute explodirte die Masse mit grösster Heftigkeit.

Die Wolle, welche 24 St. in der Säure sich befunden hatte, schien mir wirksamer als die, welche nur einige Minuten der Wirkung ausgesetzt war. Durch eine mikroskopische Untersuchung zeigt Hr. Payen, dass man mit Hülfe dieses Instruments und der Anwendung von Schwefelsäure auf die mit Jodwasser imprägnirten Fasern erkennen könne, ob die Baumwolle durch die Behandlung der Salpetersäure oder der Mischung derselben mit Schwefelsäure eine 'mehr' oder weniger tiefe Umwandlung erfahren.

Es scheint, als löse der Aether wenigstens zwei Substanzen: die eine, welche auf Kosten der stickstoffhaltigen Umhüllung der Baumwollenfasern gebildet ist und vielleicht aus den fetten Substanzen, von denen die Baumwolle 4—5 Tausendtel enthält; die andere, welche aus der Reaction auf die weniger dichte Cellulose im Innern der Fasern hervorgeht. (*C. r. XXIII*, 999.)

Die leichte Entzündung durch einen heissen Luftstrom von 70—80° berichtet auch Piobert, welcher sich wieder gegen die Baumwolle ausspricht. (*C. r. XXIII*, 1001.)

Ménard und Flores Domente fanden, mit Hrn. Payen nicht übereinstimmend, dass ganz reiner Aether keine Spur Schiessbaumwolle auflöst; auf Zusatz von Alkohol wird die Substanz in eine schleimige Masse verwandelt, welche, abgedampft und getrocknet, im Trockenofen sich zersetzt. Mit Wasser vermischt, giebt die Lösung eine sehr entzündliche Masse. Explosives Papier löst sich zuweilen vollständig; nicht so die Baumwolle, welche immer einen Rückstand hinterliess, der jedoch bei erneuter Behandlung zum Theil sich wieder löste. Die gelöste Masse, durch Wasser gefällt, gab ihnen immer 28,6—28% C und 3,6—3,7% H, dasselbe Resultat, welches sie bei dem Xyloïdin fanden.

Payen bemerkt hierzu, dass die von ihm durch Aether ausgezogene Substanz, deren Menge sehr begrenzt ist, wahrscheinlich etwas Anderes sei als das, was Jene durch Alkohol und Aether ausgezogen haben. (*Ibid.* 1087.)

Figuier und Poumarède fanden, dass alle Holzsubstanzen, mit Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. behandelt, sich in der Wärme viel eher zerlegen, als diess vor ihrer Behandlung geschieht. Sie glauben, dass darin die Ursache der leichten Zerlegbarkeit der Schiessbaumwolle durch Wärme ihren Grund habe. (*Ibid.* 1090.)

Schiessbaumwolle als Nahrungsmittel.

Pelouze hatte die Idee aufgestellt, dass es möglich sein möchte, die stickstofffreien Substanzen dadurch zu stickstoffhaltigen Nahrungsmitteln umzuwandeln, dass man sie mit Salpetersäure verbände. (*C. r. XXIII*, 846.) Hr. Mougey unternahm in dieser Beziehung Versuche, welche ihn jedoch noch nicht zu einem positiven Resultate geführt hatten. (*Ib.* 874.) Indess theilen die HHrn. Bernard und Barreswill mit, dass sie bereits vor fünf Jahren gesucht haben, das Xyloïdin als Nahrungsmittel zu benutzen. Sie fanden aber, dass dasselbe unverändert durch den Darmcanal geht, ohne die Form und Farbe zu ändern. Es behält seine Brennbarkeit, ist unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure und Alkohol; nur erscheint es in den Fäces mit Schleim bedeckt. (*Ibid.* 944.)

XLVI.

Ueber die Quecksilbersalze.

Von

E. Millon.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XVIII. Novbr. 1846. *p.* 333.)

(Auszug.)

In dem Nachfolgenden ist eine Uebersicht der Verbindungen gegeben, welche das Quecksilberoxyd mit denjenigen Säuren bildet, deren Salzreihen ausserdem am besten bekannt sind. Sie bildet die Fortsetzung des Bd. XXXVII, S. 268 gegebenen Auszuges über Quecksilber, Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid. Die salpetersauren Quecksilberoxydsalze haben nach dem Verf. vier in Bezug auf ihren Gehalt an Quecksilberoxyd, Salpetersäure und Wasser wesentlich verschiedene Salze. Die empirischen Formeln derselben sind:

1. Sirupförmiges Nitrat: $Hg\,O,\ NO_5 + 2\,HO.$
2. In Nadeln krystallisirtes: $Hg\,O,\ NO_5 + \frac{HO}{2}.$
3. In rhombischen Blättchen krystallisirtes: $2\,Hg\,O,\ NO_5 + HO.$
4. Als weisses krystall. Pulver: $3\,Hg\,O,\ NO_5 + HO.$

Das sirupartige Nitrat:

$Hg\,O,\ NO_5 + 2\,HO$ oder $2\,Hg\,O,\ NO_5 + NO_5\ 4\,HO.$

Wenn man Quecksilberoxyd in überschüssiger Salpetersäure auflöst, die Lösung darauf bei gelindem Feuer verdunstet und über Schwefelsäure oder Kalk die bereits sirupförmige Flüssigkeit weiter eintrocknet, so scheiden sich fortwährend Krystallkrusten ab. Die Flüssigkeit hat jederzeit, wie lange man auch dieses Abscheiden der Krystallkrusten fortgehen lässt, eine constante Zusammensetzung. Bei fünf verschiedenen Bereitungen variirten die Bestimmungen des Quecksilbers nur zwischen 55,82 und 57,20, und drei Bestimmungen des Stickstoffs zwischen 7,45 und 7,67 Procenten.

Nimmt man an, dass das Salz die Zusammensetzung $Hg\ O,\ NO_5 + 2\ HO$ habe, so findet man folgende procentische Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.	IV.
N	7,87	7,67	7,66	7,45	„
Hg	55,50	55,80	56,11	56,10	56,89
O_6, 2 HO	36,63				
	100,00.				

Die Flüssigkeit enthielt gewiss von dem krystallinischen Salze immer noch eine geringe Menge in Auflösung, und da dieses letztere mehr Quecksilber enthält, so muss der Quecksilbergehalt, welcher oben gefunden wurde, etwas zu hoch ausfallen.

Saures salpetersaures Quecksilbersalz von folgender Formel:

$$NO_5,\ 2\ Hg\ O + NO_5,\ HO \text{ oder: } Hg\ O,\ NO_5 + \frac{HO}{2}.$$

Die bei der Bildung des vorigen Salzes beschriebenen Krusten haben die so eben angegebene Zusammensetzung. Dieselbe Verbindung bildet sich ferner, wenn man die vorige sirupförmige Flüssigkeit in ganz concentrirte Salpetersäure giesst. Man erhält einen krystallinischen Brei, den man auf einem Ziegelstein über Schwefelsäure eintrocknet. Dieses Salz ist zerfliesslich, hat grosse Neigung, einen Theil seiner Säure zu verlieren, und man findet aus diesem Grunde seine Zusammensetzung nicht ganz constant. Die folgende Formel nähert sich indessen in ihren procentischen Zahlen den gefundenen:

	Berechnet.
N	8,50
Hg	60,00
O_6, $\frac{HO}{2}$	31,50
	100,00.

Gefunden wurden: 8,33; 8,30 Stickstoff und 60,04; 60,30; 60,91; 60,50; 63,30 Quecksilber.

Salpetersaures Quecksilberoxyd von der Formel:

$$2\ Hg\ O + NO_5,\ HO.$$

Dieses Salz ist nicht so zerfliesslich als das vorige und stellt sich meistens in Gestalt nadelförmiger Krystalle dar, welche sich an der Luft bald mit einer feuchten Schicht bedecken. Man er-

hält es stets, wenn man Quecksilberoxyd in Salpetersäure mit $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wassergehalt, die man noch mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt hat, so lange in Berührung lässt, bis sich nichts mehr löst. Setzt man der Säure nicht noch jene Wassermenge hinzu, so ist dem Salze immer eine gewisse Menge des sauren Salzes beigemischt. Man erhält dieses Salz ferner, wenn man gelbes Quecksilberoxyd mit dem sirupförmigen Nitrate mehrere Monate lang in Berührung lässt und das Gemenge häufig umrührt. Die theoretische Zusammensetzung dieses Salzes ist:

	Berechnet.
N	5,08
Hg_2	71,64
O_7 } HO }	23,28
	100,00.

Die Bestimmungen der auf den oben angegebenen beiden Wegen erhaltenen Salze gaben für Quecksilberoxyd 71,62; 71,12; 71,04; 70,30; 70,14, und für Stickstoff 5,00.

Salpetersaures Quecksilberoxyd nach der Formel:
$3HgO + NO_5, HO$, und wasserfrei: $3HgO, NO_5$.

Die drei vorhin beschriebenen Salze werden durch Wasser zersetzt, und wenn dieses Wasser nicht durch Salpetersäure angesäuert ist, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der eine Zeit lang mit Wasser gewaschen werden kann, ohne dass er darunter leidet. Allmählig aber nimmt er einen Stich in's Rosenrothe an, färbt sich nachher immer mehr und hinterlässt schliesslich reines Quecksilberoxyd.

Bei drei verschiedenen Darstellungen zeigte dieser weisse Niederschlag stets dieselbe Zusammensetzung. Die theoretische ist folgende:

N	3,66
3 Hg	77,48
O_8	16,53
HO	2,33
	100,00.

Der Versuch gab für Quecksilber 77,24; 77,77; 77,01, und für Stickstoff 3,51 Procent.

Dieses Salz war über Schwefelsäure so lange getrocknet, bis sein Gewicht constant wurde. Es erträgt ohne Veränderung eine Temperatur von 100° und verliert erst bei 120° sein Krystallwasser, welches etwas sauer reagirt. Der Wasserverlust betrug

2,68 und 2,56 Procent. Erst bei einer Temperatur, welche dem Siedepuncte des Quecksilbers sich nähert, zersetzt sich das Salz weiter. Dieses Salz entspricht dem schwefelsauren Quecksilberoxyde, und es bestätigt sich diese Analogie auch durch die Reaction des Salzes. Es zersetzt sich mit neutralem schwefelsauren Kali oder Natron nach der Formel:

$$3\,Hg\,O, NO_5 + KO\,SO_3 = KO\,NO_5 + 3\,Hg\,O\,SO_3.$$

Mit chromsaurem Kali erhält man ebenfalls ein drittelsaures Salz. Die Reaction der alkalischen und Erd-Chlorüre ist sehr merkwürdig; man erhält ein Oxychlorür von einer schönen Purpurfarbe von folgender Formel:

$$Hg\,Cl = 3\,Hg\,O.$$

Chromsaures Quecksilberoxyd.

Man erhält auf folgende Weise Salze, welche den beiden Formeln $3\,Hg\,O, Cr\,O_3$ und $4\,Hg\,O, Cr\,O_3$ angehören.

Das erstere entsteht, wenn man zweifach-chromsaures Kali mit gelbem Quecksilberoxyd kocht. Das Salz ist amorph und von ziegelrother Farbe. Man erhält dasselbe Salz, wenn man salpetersaures Quecksilberoxyd in eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali giesst. Die Zusammensetzung dieses drittelsauren Salzes ist:

Hg	79,76
O_3, $Cr\,O_3$	20,24
	100,00.

Das durch Fällung bereitete Salz gab immer um ein Geringes zu wenig an Quecksilberoxyd, nämlich: Quecksilber 78,78 und 78,88 Procent; das durch Kochen erhaltene stimmte in den erhaltenen Resultaten besser mit den berechneten überein. Es lieferte 80,00 Procent Quecksilber. Eine Chrombestimmung als Chromoxyd lieferte 10,10 Procent desselben, während die Rechnung 10,06 erfordert.

Das viertelsaure Salz bildet sich constant beim Sieden von rothem Quecksilberoxyd mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali. Man erhält es bald von dunkel violettrother, bald von brauner Farbe. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist folgende:

Hg_4	82,63
O_4, $Cr\,O_3$	17,37
	100,00.

Die gefundenen Resultate sind für Quecksilber 83,07 u. 83,03 in dem violettrothen und 83,83 in einem dunkelziegelrothen Salze.

Jodsaures Quecksilberoxyd.

Man erhält es durch Fällung des salpetersauren Quecksilberoxydsalzes mit jodsaurem Natron oder einer Auflösung von Jodsäure. Es entsteht ferner, wenn man Quecksilberchlorid und Jodsäure zusammen in einem Metallbade erhitzt. Sobald sich Chlorjod, Jod und Sauerstoff entwickeln, hört man mit dem Erhitzen auf. Das jodsaure Quecksilberoxyd bleibt krystallinisch zurück und wird durch Waschen mit Weingeist und mit Wasser, worin es ganz unlöslich ist, gereinigt. Dieses Salz bildet sich auch bei directer Einwirkung von Jodsäure auf Quecksilberoxyd.

Bei jeder dieser Bereitungsweisen findet man in dem Salze stets Jod und Quecksilber zu gleichen Atomen. Aus Quecksilberchloridlösungen fällt die Jodsäure nur Spuren von jodsaurem Salze.

Kohlensaures Quecksilberoxyd.

Wenn man Quecksilberoxydsalze mit zweifach-kohlensaurem Alkali bereitet, so erhält man ein drittelsaures Salz. Neutrale kohlensaure Alkalien liefern dagegen viertelsaures. Um diese Salze zu erhalten, muss man die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxydes in einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali giessen, namentlich muss dieser bei Darstellung des viertelsauren Salzes gross sein. Beide Salze unterscheiden sich im Aeusseren nicht sehr von einander, das drittelsaure ist dunkelbraun, das viertelsaure blasser, in's Ocherfarbene ziehend. Die Zusammensetzungen sind:

Hg_3	86,70
$\left.\begin{matrix}O_3\\CO_2\end{matrix}\right\}$	13,30
	100,00

für das drittelsaure Salz. Gefunden wurden 86,35 und 86,25 Procent Quecksilber; und:

Hg_4	88,10
$\left.\begin{matrix}O_4\\CO_2\end{matrix}\right\}$	11,90
	100,00

für das viertelsaure Salz, dessen Analysen 87,63 und 87,91 Quecksilberoxyd lieferten.

Oxalsaures Quecksilberoxyd.

Die Verbindungen der Oxalsäure mit Quecksilberoxyd explodiren beim Erhitzen. Es scheinen verschiedene Salze dieser Säure mit dem Quecksilberoxyde zu existiren. Das Salz, welches man durch Fällen des salpetersauren Quecksilbers mit zweifach-oxalsaurem Kali erhält, ist:

$$2\,Hg\,O,\ C_2O_3 + C_2O_3,\ HO.$$

C_2	8,88
Hg	67,35
O_4, $\frac{HO}{2}$	23,77
	100,00.

Ueber Schwefelsäure getrocknet und vor Luftzutritt geschützt, wurden 67,32 und 68,07 Quecksilber bei der Analyse dieses Salzes erhalten.

Essigsaures Quecksilberoxyd.

Die einzige Verbindung des Quecksilberoxydes, welche Verf. mit der Essigsäure erhielt, schmilzt bei 170° und bleibt bei 180° noch unverändert. Es zersetzt sich erst, wenn die Hitze so weit gestiegen ist, dass es total zersetzt wird und Dämpfe von Essigsäure und metallisches Quecksilber erscheinen. Die Formel dieses Salzes ist:

$$HgO,\ C_4H_3O_3.$$

C_4	14,67
Hg	61,16
O_4, H_3, $\frac{HO}{2}$	24,17
	100,00.

Oxychlorüre und Verhalten des Quecksilbersublimates.

Man kennt bereits verschiedene Anomalien, welche das Quecksilbersublimat in seinem Verhalten bei Vergleichung mit andern Quecksilbersalzen zeigt. Unter diese muss auch noch diejenige gezählt werden, dass das Sublimat mit zweifach- und einfach-kohlensauren Alkalien nicht kohlensaures Oxyd fallen lässt, das bei Anwendung von salpetersaurem Quecksilberoxyd leicht erhalten wird.

Wenn man eine bei 15° gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali giesst, so erhält man zu Anfang einen röthlichen Niederschlag, der bald nachher rein gelb wird, welcher reines Quecksilberoxyd ist. Bei Anwendung von verdünnten Lösungen des kohlensauren Salzes erhält man den gelben Niederschlag nach längerer Zeit. Ist aber dem kohlensauren Kali zweifach-kohlensaures beigemengt, so erscheint der gelbe Niederschlag nicht, man erhält einen rothen Niederschlag von constanter Farbe, und man kann dieses Verhalten benutzen, um in kohlensaurem Kali oder Natron die Gegenwart der zweifach-kohlensauren Salze nachzuweisen. Fährt man fort, in die Lösung des kohlensauren Alkali's Sublimatlösung zu giessen, so folgt auf den gelben Niederschlag wieder ein rother. Dieser ist durch die Bildung von zweifach-kohlensaurem Alkali, welches ein jeder Zusatz von der Chloridlösung bedingen muss, hervorgerufen, und man erhält daher nicht eher ein constantes Product, bis man so viel des Chlorides hinzugesetzt hat, dass alle Fällung aufhört. Filtrirt man hierauf die Flüssigkeit ab und bringt man sie zum Sieden, so lässt sie das von Payen entdeckte Oxychlorür fallen, welches Soubeiran später erhielt und ihm die Formel: Hg Cl, 3 Hg O beilegte. Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung existirt zwar, das obige Salz aber ist: Hg Cl, 4 Hg O. Es ist von schwarzbrauner Farbe und seine Entstehung gehört mehr der Reaction der zweifach-kohlensauren Alkalien als der der einfachen an.

Lässt man umgekehrt die Lösung von kohlensaurem Kali in eine siedend heisse Lösung des Sublimates fallen, so erhält man einen hell ziegelrothen Niederschlag, der bei Behandlung mit Aetzkali gelbes Quecksilberoxyd liefert.

Die Zusammensetzung dieses Niederschlages ist:

Hg Cl, 3 Hg O.

Hg_4	87,06
O_3	5,23
Cl	7,71
	100,00.

Es wurden bei der Analyse 86,52 Quecksilberoxyd, 7,58 Chlor und 5,34 Sauerstoff gefunden.

Bei der Einwirkung von kohlensauren Alkalien auf Quecksilberchlorid bildet sich also, wenn weiter keine Nebenreactionen

das Resultat complicirter machen: 1) gelbes amorphes Quecksilberoxyd und 2) dunkelrothes amorphes Oxychlorür.

Bei der Wechselwirkung von zweifach-kohlensauren Alkalien und Quecksilberchlorid sind die Producte complicirter. Bei dem Mischen beider Lösungen können verschiedenes Verhältniss, in welchem man die beiden Flüssigkeiten mit einander in Berührung bringt, ferner Dauer der Zeit oder verschieden starkes Schütteln, um sie zu mischen, Ursachen anderer Producte sein.

Giesst man zweifach-kohlensaures Kali in 6—8—10 Volumen der Lösung von Sublimat, so erhält man einen leichten, amorphen, hell ziegelrothen Niederschlag, den man schnell von den Mutterlaugen trennen muss, welche noch rothe Schuppen und nachher krystallinische Krusten von purpurnen, violetten und braunen Farben fallen lassen.

Dieses Oxychlorür enthält 2—3 Tausendtheile Wasser, die es erst bei 140° verliert. Mit Aetzkali liefert es gelbes Oxyd. Es hat die Zusammensetzung:

$$Hg\,Cl,\ 2\,Hg\,O.$$

3 Hg	85,36
O_2	4,56
Cl	10,08
	100,00.

Bei der Analyse von Producten verschiedener Bereitung wurden 85,03 Quecksilber, 4,15; 4,44; 4,45 und 4,47 Sauerstoff und 10,10 Chlor erhalten.

Als ein Volumen der Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali in 3—4 Volumen der Sublimatlösung gegossen wurde, wurde ein zuerst lebhaft gelb gefärbter Niederschlag erhalten, dessen Farbe aber sehr bald und namentlich beim Schütteln in ein intensives Roth, dann in Violett und selbst in Braun überging. Alle diese Niederschläge, welche bald amorph, bald krystallinisch sind, haben dieselbe Formel als die vorhergehenden: Hg Cl, 2 Hg O. Ausser ihrer Farbe unterscheiden sie sich aber auch noch durch ihre Dichtigkeit; sie sind schwer und fallen in der Flüssigkeit schnell zu Boden.

Ein solches Oxychlorür, welches mit 4 Vol. Chlorid und 1 Vol. zweifach-kohlensaurem Alkali dargestellt und bei 140° getrocknet war, lieferte

85,24 Quecksilber, 10,76 Chlor und 4,54 Sauerstoff.

Giesst man 1 Vol. der Lösung von zweifach-kohlensaurem

Alkali in 3 Vol. der Lösung des Quecksilberchlorides und rührt man mit einem Stäbchen häufig um, so bemerkt man an den Wänden schwarze Linien durch die zerdrückten Krystalle. Bringt man in dasselbe Gefäss ein neues Gemisch der Art und schüttelt man stark, so erhält man einen schweren Niederschlag von noch intensiverem Schwarz. Es ist dieses Product ein den vorigen Oxychlorüren Hg Cl, 2 Hg O isomeres, welches sich durch seinen krystallinischen Zustand von denselben unterscheidet. Kali liefert mit demselben rothes Quecksilberoxyd, während es mit den beiden vorigen gelbes giebt.

Dieses schwarze Oxychlorid kann man ferner noch erhalten, wenn man 1 Vol. zweifach-kohlensaures Kali in 2 Vol. der Lösung des Quecksilberchlorids giesst. Es wäscht und trocknet sich sehr leicht aus. Bei der Analyse wurden 85,40 Quecksilber, 4,55; 4,58; 4,59 Sauerstoff und 10,20 Chlor darin gefunden.

Giesst man ferner 1 Vol. Quecksilberchloridlösung in 1 Vol. der Lösung von zweifach-kohlensaurem Alkali, so trübt sich das Gemisch sehr bald und man erhält einen Niederschlag, der sich in goldglänzenden Flittern darstellt. Der Glanz verliert sich aber sehr schnell und nach kurzer Zeit nimmt der Niederschlag eine braune Farbe an. Uebergiesst man ihn mit der Lösung von Quecksilberchlorid, so wird er roth, und in der Lösung von zweifach-kohlensaurem Alkali löst er sich vollkommen auf.

Diese Flitter von grauer, brauner, gelber oder glänzender Farbe haben stets die Zusammensetzung:

$$Hg\,Cl,\ 3\ Hg\ O.$$

Wenn man sie mit Kali behandelt, so erhält man aus denselben gelbes amorphes Oxyd.

Nimmt man einen grossen Ueberschuss von zweifach-kohlensaurem Kali, 2, 3, 4, 6 Vol. desselben auf 1 Vol. des Chlorids, und fügt man das letztere zu dem ersteren, so erhält man gar keinen Niederschlag. Nach Verlauf einiger Zeit aber entwickelt sich Kohlensäure und es bilden sich an der Oberfläche braune Krusten, welche beim Waschen mit kaltem Wasser in ihrer Zusammensetzung unverändert bleiben. Diese ist:

$$Hg\,Cl,\ 4\ Hg\ O.$$

Bei Behandlung mit Kali erhält man aus diesem Producte gelbes amorphes Oxyd.

Auch wenn man nach Verlauf einiger Stunden dieses Gemisch

zum Sieden bringt, erhält man noch immer denselben Körper. Wenn es sich dagegen beim Kochen der Mutterlaugen, welche von den Gemischen der beiden Flüssigkeiten übrig bleiben, ausscheidet, so erhält man es in Gestalt glänzender, durchsichtiger Flitter. Diese werden durch kohlensaures Kali in der Kälte nicht zersetzt. Bei sehr lange fortgesetztem Kochen aber wird es dadurch in rothes Oxyd verwandelt.

Kaltes Wasser und selbst kochendes Wasser zersetzen dieses Oxychlorid nicht, und in allen Fällen, wo es sich bildet, nimmt es die Gestalt krystallinischer Krusten oder Flitter an, welche mit Alkalien immer rothes Oxyd liefern.

Man erhält also bei der Wechselwirkung von kohlensauren Alkalien und Quecksilberchloridlösung die folgenden Producte:

1) gelbes Quecksilberoxyd;
2) rothes Quecksilberoxyd;
3) drei Oxychlorüre von folgender Zusammensetzung:

$$Hg\ Cl,\ 2\ Hg\ O$$
$$Hg\ Cl,\ 3\ Hg\ O$$
$$Hg\ Cl,\ 4\ Hg\ O.$$

Verhalten des zweifach-chromsauren Kali's zu Quecksilberchlorid.

Die Lösung des Quecksilberchlorids wird in der Kälte nicht durch zweifach-chromsaures Kali gefällt, in welchem Verhältnisse man auch diese beiden Körper mit einander in Berührung bringt. Löst man aber Quecksilberchlorid und zweifach-chromsaures Kali zu gleichen Atomen in heissem Wasser auf, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, welche gewöhnlich sternförmig gruppirt sind. Sie sind lebhaft rothe, harte und zerbrechliche rhomboïdische Prismen und geben ein gelbes Pulver. In der Hitze zersetzen sie sich unter Verflüchtigung von Quecksilberchlorid. Die Analyse dieses Salzes kann man sehr leicht durch Behandlung desselben mit Aether ausführen, welcher das Quecksilberchlorid vollständig auszieht. Das rückständige chromsaure Kali bleibt in unveränderter Gestalt der Krystalle zurück. Das Salz verliert auf diese Weise constant 47,5 Procent an Gewicht; der Verlust entspricht der Formel:

$$(Cr\ O_3)\ 2\,K\,O + Hg\ Cl.$$

Absoluter Weingeist verhält sich eben so wie Aether.

Jod und Quecksilberchlorid.

Bringt man Jod zu der wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid, so verschwindet dasselbe, und wenn man die Flüssigkeit untersucht, so findet man, dass das Jod einen Theil des Chlors unter Bildung von ein wenig Jodchlorid und Jodquecksilber ersetzt hat. Löst man dagegen Jod und Quecksilberchlorid zusammen in Weingeist auf, so erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit Krystalle von Quecksilberjodid.

Quecksilberoxyd mit Ammoniakverbindungen.

Wenn man Quecksilberoxyd mit Ammoniak behandelt, so erhält man bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an letzterem eine Verbindung desselben mit dem Oxyde. Wendet man das gelbe, auf nassem Wege erhaltene Oxyd an, so geht die Einwirkung fast momentan vor sich, während bei dem krystallinischen Oxyde die Einwirkung 5 — 6 Tage lang fortgesetzt werden muss, wenn sie vollständig sein soll. Das gelbe Oxyd wird durch Aufnahme von Ammoniak heller; das rothe Oxyd geht zwar ebenfalls in Gelb über, bleibt aber immer dunkler als das erstere und behält seine Krystallform bei. Man muss bei der Bereitung den Zutritt der atmosphärischen Kohlensäure vollkommen abhalten, weil die Verbindung dieselbe sehr schnell aufnimmt. Man trocknet sie einigermaassen über Kalk, bei zu starkem Trocknen aber verändert sie ihre Farbe und wird schliesslich ganz braun.

Der braune Rückstand ist die wasserfreie, übrigens unveränderte Verbindung. Das aus dem gelben Oxyde dargestellte Product verliert dieses Wasser sehr schnell, während das aus dem rothen Oxyde erhaltene nur langsam austrocknet. Dieses Quecksilberoxydammoniak verpufft auf glühenden Kohlen ziemlich lebhaft und zersetzt sich im Lichte. Beim Reiben zeigen sich geringe Decrepitationen, ohne dass die Masse dabei explodirt. Beim Erhitzen verliert dieser Körper eine sehr wesentliche Menge Wasser und es entweicht dieses bei 130° vollständig. Er nimmt dabei eine dunkelbraune Farbe an, ohne übrigens in seiner Constitution weiter verändert zu sein.

Diese Verbindung ist in Wasser, Weingeist und kaust. Ammoniak unlöslich. Eine Lösung von Kali in Wasser zersetzt die wasserhaltige in der Kälte nicht, beim Kochen dagegen entwickelt sich daraus Ammoniak. Die entwässerte Verbindung wird selbst

von der kochenden Kalilauge nicht angegriffen, sie wird erst beim Schmelzen mit Kalihydrat in Stickstoff, metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerlegt.

Dieses Quecksilberoxydammoniak verbindet sich direct mit den schwachen und starken Säuren bei jedem Grade ihrer Concentration. Es existirt eine bestimmte Verbindung desselben mit Oxalsäure und Schwefelsäure. Es zieht sehr leicht Kohlensäure aus der Luft an und seine Verbindung mit derselben ist sehr constant und entspricht der schwefelsauren wie der oxalsauren. Der Verf. betrachtet diesen Körper daher ähnlich wie die Platinbase Reiset's als eine Base.

Diese Quecksilberbase löst sich in ihrem wasserhaltigen wie entwässerten Zustande leicht in heissen Lösungen von Ammoniaksalzen. Es entwickelt sich dabei Ammoniak und es scheiden sich bei Anwendung von salpetersaurem Ammoniak weisse Krystalle, bei Salmiak ein weisses Pulver aus. Die Analysen dieser Base gaben für die wasserhaltige Verbindung:

$$4\,HgO + NH_3 + 2\,HO.$$

In einem bei 100° entwässerten Zustande:

$$4\,HgO + NH_3.$$

Bei 130° entwässert:

$$3\,HgO,\ HgNH_2.$$

In Bezug auf die Reactionen, welche der Körper giebt, kann man diese Verbindungen auf folgende Weise gruppiren:

I. $(3\,HgO,\ HgNH_2) + 3\,HO.$

II. $(3\,HgO,\ HgNH_2) + HO.$

III. $(3\,HgO,\ HgNH_2).$

Die Analysen dieser Verbindungen gaben folgende Resultate:

Nro. I., in einer mittelst Kalk getrockneten Luft entwässert, gab 85,85; 85,81; 85,53 p. C. Quecksilber und 3,18 Stickstoff. Die Rechnung erfordert:

Hg_4	85,62
N	3,03
O_4, H_2	7,50
2 HO	3,85
	100,00.

Nro. III. Die zuerst in trockner Luft und dann bei 130° getrocknete Base gab: 90,24; 90,57 Quecksilber und 2,90; 2,76 Stickstoff. Die Rechnung erfordert:

Hg_4	91,05
N	3,23
O_3 H_2	5,72
	100,00.

Salze dieser Quecksilberbase.

Es ist so eben angegeben, dass die basischen Eigenschaften des Quecksilberoxydammoniaks sehr hervortretend sind, dass es z. B. aus Ammoniaksalzen das Ammoniak frei macht. In Folgendem soll gezeigt werden, dass sich das Molecül $3HgO, HgNH_2, 3HO$ in seinen Salzen wie ein entschieden basisches Oxyd verhält. Aus diesen Salzen fällen die kaustischen Alkalien die Base ohne Zersetzung, sie nehmen, wenn man die Flüssigkeit nicht zum Sieden erhitzt, nur die Säuren hinweg und fällen die complexe Base in wasserhaltigem Zustande als gelben Niederschlag. Diese Base bildet die folgenden Salze:

Hydrat derselben	$3HgO, HgNH_2 + HO + 2HO$
intermediäres Hydrat	$3HgO, HgNH_2 + HO$
wasserfreie	$3HgO, HgNH_2$
schwefelsaure Base	$3HgO, HgNH_2 + SO_3$
kohlensaure „	$3HgO, HgNH_2 + CO_2 + HO$
kohlensaure b. 135° getr.	$3HgO, HgNH_2 + CO_2$
oxalsaure	$3HgO, HgNH_2 + C_2O_3$
salpetersaure	$3HgO, HgNH_2 + NO_5 + HO$
und	$3HgO, HgNH_2 + NO_5$
bromsaure	$3HgO, HgNH_2 + BrO_5$
jodsaure	$3HgO, HgNH_2 + JO_5$ (nicht isolirt)
1. Chlorverbindung	$2HgO, HgCl, HgNH_2$
2. Chlorverbindung	$3HgCl, HgNH_2$
Jodverbindung	$2HgO, HgJ, HgNH_2$.

Die schwefelsaure Quecksilberbase.

Es ist dieses der ammoniakalische Turpeth von Kane, dessen Analyse der Verf. bestätigt fand. Löst man schwefelsaures Quecksilberoxyd in Ammoniak, so nimmt letzteres eine sehr beträchtliche Menge desselben auf und man erhält bei Zusatz von Wasser einen Niederschlag, welcher diesen ammoniakalischen Turpeth darstellt. Löst man in Ammoniak so viel des schwefelsauren Quecksilberoxydes auf, als es nur aufnehmen kann, und lässt man die Flüssigkeit über Schwefelsäure eintrocknen, so bilden sich an der Oberfläche krystallinische Krusten derselben Verbindung. Trocknet man aber die Lösung unter einer Glocke ein,

deren Luftinhalt man durch Kalk von Feuchtigkeit, aber nicht von der ausdunstenden Ammoniakatmosphäre befreit, so erhält man in ihrer Zusammensetzung abweichende Verbindungen, nämlich:

1) $NH_3, HOSO_3 + 3HgNH_2, SO_3$
2) $2HgONH_3 + SO_3$
3) $3HgONH_3, SO_3$,

je nachdem die Menge des angewandten Ammoniaks grösser oder geringer ist.

Die kohlensaure Quecksilberbase.

Man erhält diese Verbindung, wenn man einen Strom Kohlensäure in Wasser leitet, in welchem man die Base suspendirt hat. Auch reducirt die Base das zweifach-kohlensaure Quecksilberoxyd bis zu neutralem. Das gut getrocknete Salz erträgt eine Temperatur von 130°. Bei höherer Temperatur entweicht Wasser, bei 145° kann alles Wasser ausgetrieben werden, während das Salz sich immer mehr und mehr dunkel färbt. Bei 180—200° entweicht eine neue Quantität Wasser und Ammoniak, das Product nimmt eine intensiv gelbe Farbe an und ist dadurch merkwürdig, dass es seinen ganzen Kohlensäuregehalt beibehält, ohne diesen bei Behandlung mit Säuren entweichen zu lassen. Nur die Salzsäure zersetzt diese Verbindung unter Gasentwicklung. Die bereits oben angegebene Formel des Salzes erfordert:

4 Hg	84,88
N	3,00
O_4, H_2, CO_2	12,12
	100,00.

Gefunden wurden für Quecksilber 85,42; 85,50; 85,19; 84,61 und für Stickstoff 3,05 Procent.

Die oxalsaure Base.

Um dieses Salz zu erhalten, digerirt man oxalsaures Quecksilberoxyd mit Ammoniak und wäscht das Product so lange aus, als das Wasser alkalische Reaction erkennen lässt. Es ist ein weisses Pulver, welches beim Erhitzen explodirt, ohne vorher Wasser abzugeben. Dieses wässerfreie Salz hat die Formel:

$$3\,HgO, HgNH_2 + C_2O_3;$$

sie erfordert:

Hg_4	84,00
N	2,97
O_7, H_2, C_2O_3	13,03
	100,00.

Gefunden wurden 84,86 Quecksilber und 3,05 und 3,10 Stickstoff.

Die jodsaure Base.

Wenn man jodsaures Quecksilberoxyd mit Ammoniak behandelt, so erhält man zwar die Verbindung der Quecksilberbase mit Jodsäure, aber nicht isolirt, sie ist vielmehr zu 1 Aeq. mit 2 Aeq. jodsaurem Ammoniak verbunden. Es verliert dieses Salz beim Erhitzen kein Wasser, bei 180° zersetzt es sich plötzlich und liefert eine beträchtliche Menge Quecksilberjodid.

Die Formel:

$$3\,HgO,\ JO_5,\ HgNH_2 + 2(NH_4O,\ JO_5)$$

erfordert:

Quecksilber	40,22	p. C.
Stickstoff	4,27	„

Gefunden wurden 39,64 und 39,66 Quecksilber und 4,50 Stickstoff. Diese Verbindung entspricht genau einem von Mitscherlich beschriebenen salpetersauren Salze, dessen Formel man auf folgende Weise geben kann:

$$3\,HgO,\ NO_5,\ HgNH_2,\ HO + 2(NO_5,\ NH_4,\ HO).$$

Chlorverbindungen der Base.

Giesst man Ammoniak in eine wässerige Lösung von Quecksilbersublimat, so erhält man sogleich einen weissen Niederschlag. Eben so erhält man einen demselben fast ganz gleichen Niederschlag, wenn man umgekehrt die Sublimatlösung in Ammoniak giesst. Die beiden auf diesen verschiedenen Wegen erhaltenen Niederschläge sind aber durchaus verschieden. Die Proportion des Quecksilbers schwankt zwischen 76 und 85,5 p. C., die des Chlors zwischen 7,5 und 21 und die des Stickstoffs zwischen 3 und 6 p. C.

Diese Verbindungen sind amorphe weisse Niederschläge, welche beim Erhitzen etwas Quecksilberchlorid abgeben, kein

Wasser enthalten und auch unter dem Mikroskope keine Anlage zur Krystallisation erkennen lassen.

Das Wasser, womit man die zuerst erhaltenen Niederschläge auswäscht, zersetzt dieselben auch noch weiter. Die an und für sich in ihrer Zusammensetzung verschiedenen Niederschläge, welche man erhält, wenn man die beiden Flüssigkeiten in verschiedener Ordnung oder Menge mit einander mischt, nehmen beim Auswaschen mit heissem Wasser eine constante Zusammensetzung an und man behält schliesslich auf dem Filter eine Verbindung zurück, welche die nachstehende Formel hat:

$$2\,HgO,\ HgCl,\ HgNH_2.$$

Am besten erhält man diese Verbindung, wenn man die Lösung von Sublimat in Ammoniak giesst und den so erhaltenen Niederschlag so lange mit heissem Wasser auswäscht, bis er eine intensiv gelbe Farbe angenommen hat. Die theoretische Zusammensetzung ist folgende:

4 Hg	85,57
Cl	7,59
N, O_2, H_2	6,84
	100,00

Gefunden wurden bei Producten von verschieden modificirten Bereitungsweisen 85,92; 85,83; 85,58; 86,08 Quecksilber, 7,92; 7,59 Chlor und 3,40; 3,00 Stickstoff.

Eine zweite Chlorverbindung der Base erhält man, wenn man Ammoniak in überschüssiges Quecksilberchlorid vorsichtig giesst, so dass ersteres immer im Ueberschuss bleibt. Der auf diesem Wege erhaltene Niederschlag hat die Formel:

$$3\,HgCl,\ HgNH_2,$$

welche erfordert:

Hg_4	76,55
Cl_3	20,34
N, H_2	3,11
	100,00.

Gefunden wurden 76,04 Quecksilber und 21,53 Chlor. Die gefundene Menge des Quecksilbers ist durch das anhängende Quecksilberchlorid aus der Flüssigkeit, in welcher sich diese Verbindung erzeugt hat, um ein wenig zu gering ausgefallen.

Wenn man umgekehrt, wie bei den vorigen Verbindungen, Quecksilberchloridlösung in Ammoniak giesst, so erhält man eine sehr constante Verbindung, welche die von Kane als Chloramidquecksilber betrachtete Verbindung ist. Die Zusammensetzung ist der Theorie nach:

Hg_2	79,53
Cl	14,10
N	5,57
H_2	0,80
	100,00,

mit welcher die Bestimmungen der einzelnen Bestandtheile fast zusammenfielen.

Es ist schon oben angegeben, dass, wenn man die beiden Flüssigkeiten in umgekehrter Ordnung zusammenbringt, man je nach den Umständen verschiedene Verbindungen erhält. Unter diesen hat diejenige, welches durch tropfenweises Hinzufügen von Ammoniak zu einer kalten und immer überschüssig erhaltenen Lösung von Quecksilberchlorid entsteht, folgende complexe Zusammensetzung:

$$HgCl,\ HgNH_2 + 2(2HgO,\ HgCl,\ HgNH_2).$$

Diese Formel erfordert:

Hg_{10}	84,26
Cl_3	8,95
N_3, H_6, O_4	6,79
	100,00.

Diese Verbindung entsteht überall, wenn Ammoniak mit überschüssigem Quecksilberchlorid zusammenkommt. Sie ist indessen nicht die einzige, welche man als aus der Chlorverbindung der Quecksilberbase und dem weissen Präcipitat bestehend betrachten kann. Wenn man z. B. die siedende Lösung des Quecksilberchlorids in überschüssiges Ammoniak giesst und den erhaltenen Niederschlag nachher mit kaltem Wasser auswäscht, so erhält man eine andere Verbindung, in welcher das weisse Präcipitat in einem grössern Verhältnisse vorkommt. Die Formel dieser zweiten Verbindung ist:

$$4(HgCl,\ HgNH_2) + 2HgO,\ HgCl,\ HgNH_2;$$

sie erfordert:

Hg_{12}	81,41
Cl_5	12,02
N_5	4,80
O_2 } H_{10} }	1,77
	100,00.

Gefunden wurden 80,78; 81,74; 81,84 Quecksilber, 12,21 Chlor und 5,03; 4,80 p. C. Stickstoff. Diese beiden letzteren complexen Verbindungen haben eine gelbliche Farbe.

Nach dem Verf. ist es wahrscheinlich, dass noch mehrere Verbindungen dieser Art durch Wechselwirkung von Ammoniak und Quecksilberchlorid in verschiedenen Verhältnissen zu einander entstehen. Er betrachtet die Producte dieser Einwirkung überhaupt unter zwei Hauptformen der Gruppirung; die eine ist zweiatomig, die andere vieratomig. Die erstere enthält nämlich nur die Gruppe:

$$Hg\,Cl,\ HgNH_2,$$

die zweite dagegen die beiden Gruppen:

$$1)\ 3\,(Hg\,Cl)\ Hg\,NH_2;$$

$$2)\ (2\,Hg\,O,\ Hg\,Cl)\ Hg\,NH_2.$$

Die Verbindung dieser beiden Gruppen mit einander giebt dann wieder die complexen Anordnungen:

$$1)\ HgCl,\ HgNH_2 + 2\,(2\,HgO,\ Hg\,Cl,\ HgNH_2);$$

$$2)\ 4\,(HgCl,\ HgNH_2) + 2\,Hg\,O,\ HgCl,\ Hg\,NH_2.$$

Ueberall, wo das Ammoniak vorherrscht, bildet sich diejenige Gruppe, in welcher das weisse Präcipitat vorherrscht, oder die zweiatomige Gruppe; wo dagegen die Chloridlösung vorwaltet, bildet sich die vieratomige, und eben diese ist es, auf welche alle Ammoniochlormercurverbindungen, wenn sie mit heissem Wasser ausgewaschen werden, hinauslaufen.

XLVII.

Ueber die Carburete des Eisens.

Von

Karsten.

(Berichte d. Berl. Academ.)

Die Bestimmungen über die Grösse des Kohlegehalts in den verschiedenen Arten des Stabeisens, des Stahls und des Roheisens sind noch schwankend und ungewiss, theils weil die Ermittelung des Kohlegehalts, wenn auch nicht schwierig, doch sehr mühsam ist, theils weil die Grenzen zwischen Stabeisen und Stahl, so wie zwischen Stahl und Roheisen ganz unbestimmt sind und nur nach einigen physikalischen Eigenschaften des Productes conventionell angenommen werden. Bestimmte Verbindungsstufen zwischen Eisen und Kohle sind in den Eisencarbureten nicht aufzufinden, sondern die Vereinigung beider Körper mit einander schreitet von 0 bis zum Maximum des Kohlegehalts — etwa 5,93 p. C. — in unbestimmten Verhältnissen ununterbrochen fort. Die Classificirung der Eisencarburete in die drei Abtheilungen: Stabeisen, Stahl und Roheisen ist daher auch keine nothwendige, d. h. keine durch die Verbindungsverhältnisse gebotene, sondern eine ganz willkührliche. Ein Polycarburet, welches Hr. Karsten früher aufgefunden zu haben glaubte, ist nicht vorhanden.

Zur Ermittelung des Kohlegehalts der Eisencarburete wurden die bewährtesten Trennungsmethoden der Kohle vom Eisen angewendet. Um aber den Grad der Zuverlässigkeit zu ermitteln, worauf jede der bekannten Methoden Anspruch machen kann, ward weisses Roheisen mit glänzenden Spiegelflächen auf der Saynerhütte bei Bendorf am Rhein, aus Spatheisenstein und bei Holzkohlen erblasen, den Versuchen unterworfen. Diess Roheisen enthält keine ungebundene Kohle (Graphit) oder wenigstens nur unbedeutende Spuren, und der Gehalt an gebundener Kohle nähert sich ziemlich genau dem Maximum derjenigen Quantität Kohle, welche das Eisen überhaupt aufzunehmen vermag.

Der Kohlegehalt dieses Roheisens ward bei den verschiedenen Analysirmethoden in folgender Art ermittelt:

Durch die Elementar-Analyse mit Kupferoxyd, wobei der Kohlegehalt aus dem kohlensauren Gase berechnet ward	4,2835	p. C.
Durch die Elementar-Analyse mit chlorsaurem Kali und chromsaurem Bleioxyd:		
1. Versuch	5,7046	„
2. Versuch	5,6987	„
Durch die Zerlegung des Kupferchlorids:		
1. Versuch	5,5523	„
2. Versuch	5,6978	„
Durch die Zerlegung des Eisenchlorids:		
1. Versuch, mit sublimirtem Eisenchlorid	5,4232	„
2. Versuch, mit auf nassem Wege bereitetem Eisenchlorid	5,2867	„
Durch die Zerlegung des Hornsilbers:		
1. Versuch	5,6056	„
2. Versuch	5,7234	„

Da alles Stabeisen mehr oder weniger Kohle enthält, so muss man sich über die Grenze einigen, bis zu welcher dasselbe noch Stabeisen und von welcher ab es schon Stahl genannt werden soll. Bestimmt man diese Grenze in der Art, dass dasjenige Stabeisen erst Stahl genannt wird, welches durch das Ablöschen im Wasser nach der vorangegangenen Erhitzung (Härtung) so hart wird, dass es mit dem Kiesel Funken giebt, so tritt diese Wirkung erst dann ein, wenn das Eisen 0,5 p. C. Kohle aufgenommen hat. Eisen, welches von fremdartigen Beimischungen völlig rein ist, kann sogar 0,65 p. C. Kohle aufnehmen, ehe es den angegebenen Härtegrad erlangt. Je reiner das Eisen ist und je weniger fremdartige Beimischungen (Silicium, Schwefel, Phosphor) dasselbe enthält, desto bedeutender kann der Kohlegehalt desselben sein, um nach dem Härten auffallend härter zu werden, als es vor dem Härten schon gewesen ist.

Eisen, welches 0,5 bis 0,65 p. C. Kohle enthält, ist ein sehr weicher Stahl. Mit dem steigenden Kohlegehalte nehmen Härte und Festigkeit des Stahls fortschreitend zu. Bei einem Kohlegehalt von 1,4 bis 1,5 p. C. scheint die Grenze erreicht zu sein, bei welcher der Stahl nach dem Härten die grösste Härte, aber auch zugleich die grösste Festigkeit zeigt. Bei noch zunehmendem Kohlegehalt nimmt die Härte zwar immer zu, aber die Schweissbarkeit und die Festigkeit des Stahls werden vermindert. Schon bei einem Kohlegehalte von 1,75 p. C. besitzt der Stahl nur noch geringe Schweissbarkeit, bei 1,9 p. C. ist er kaum mehr

schmiedbar in der Hitze und bei einem Kohlegehalt von 2 p. C. zerfällt er in der Hitze unter dem Hammer. In diesem Zustande würde man den Stahl schon Roheisen nennen können; allein er lässt sich in der Kälte noch ausdehnen und er besitzt noch nicht die Eigenschaft, einen Theil seines Kohlegehalts durch äusserst verzögertes Erstarren nach erfolgter Schmelzung als ungebundene Kohle (Graphit) auszustossen. Diess Verhalten tritt erst ein, wenn der Kohlegehalt des Eisencarburets bis 2,25 oder bis 2,3 p. C. gestiegen ist. Soll daher eine Grenze zwischen Stahl und Roheisen, die auf einem durch die Mischungsverhältnisse bedingten Fundament beruht, gezogen werden, so würde der Kohlegehalt der Mischung von 2,3 p. C. diese Grenze bezeichnen.

Je mehr der Kohlegehalt des Roheisens von jenem Minimum bis zum Maximum von 5,93 p. C. zunimmt, desto lichter wird die Farbe und desto grösser die Härte der weissen Varietät, welche ein Analogon des gehärteten Stahls bildet. Die graue Varietät von gleichem Kohlegehalt — analog dem nicht gehärteten Stahl — wird sich um so weicher verhalten, d. h. sie wird um so viel mehr Graphit bei der Erstarrung aussondern, je langsamer die Erkaltung erfolgt. Das graue Roheisen, welches denselben Kohlegehalt wie das entsprechende weisse besitzt, kann daher bald ein Gemenge von weissem Roheisen mit Graphit, bald ein Gemenge von weichem Stahl oder von hartem Stabeisen mit Graphit sein, je nachdem die Erstarrung schneller oder langsamer erfolgte und das erstarrte Gemisch mehr oder weniger Kohle im gebundenen Zustande zurückhielt. Bei plötzlicher Erstarrung wird kaum noch graues Roheisen gebildet, weil der ganze Kohlegehalt mit dem Eisen chemisch verbunden bleibt und Graphit nicht ausgesondert wird.

Bei der Bereitung des Gussstahls verfährt man rein empirisch, indem das Auge des Arbeiters die Wage und das Gewicht für die Bestimmung des Kohlegehalts in dem anzuwendenden Material vertreten muss. Um Gussstahl von bestimmten Eigenschaften bereiten zu können, müssen solche Materialien gewählt werden, deren Kohlegehalt bekannt ist und die durch Zusammenschmelzen in genau berechneten Verhältnissen einen Gussstahl geben, welcher denjenigen Kohlegehalt besitzt, der den

verlangten Eigenschaften des darzustellenden Gussstahls entspricht. Proben von Gussstahl, der auf solche Weise dargestellt worden war, wurden der Academie vorgelegt.

XLVIII.

Zusammensetzung des Guss- und Stabeisens.

L. Svanberg hat mehrere Sorten Guss- und Stabeisen aus Nordamerika analysirt. (*Anteckningar om Norra Americas Fristaters Jerntill-verkning m. m. af E. G. Danielson. Stockh.* Daraus in Berzelius's Jahresb. XXVI, 198.)

	Juniata-Erz.	Erz v. Long-Mine, Orange-County, New-York.	Erz v. Salisbury, Connecticut.	Erz v. Eisenberge in Missouri.	Columbia-Anthracit-Hohofen in Donville.
Kohle	2,8913	2,3909	3,0529	5,3617	6,4797
Kiesel	0,8293	1,9042	1,3442	1,0948	1,9607
Phosphor	0,1592	0,0272	0,1224	0,1806	1,4591
Schwefel	0,0052	0,0044	0,0028	0,0170	0,0023
Kupfer	Spur	—	0,0101	0,0235	—
Eisen	96,1150	95,6733	95,4676	93,3224	90,0985.

Ein Gusseisen vom Hohofen der Lehigh-Iron-Company bestand aus:

Kohle	4,4064
Kiesel	1,0350
Schwefel	0,0600
Calcium	0,0163
Aluminium	0,0406
Kupfer	0,0154
Phosphor	0,0017
Eisen	94,3948.

Stabeisen aus:

	Gusseisen von Juniata-Erz.	Gusseisen aus Long-mine-Erz.	Gusseisen von Salisbury.	Missouri-Eisen.	Amerikan. Nageleisen.
Kieselsäure	0,3765	0,5323	0,0876	0,2870	0,3006
Phosphor	0,0942	0,0233	0,0235	0,0295	0,0773
Schwefel	0,0042	0,0010	0,0055	0,0024	0,0020
Kupfer	0,0168	—	—	—	0,5544
Eisen (Kohle u. Verlust)	99,5083	99,4434	99,8833	99,6811	96,0654.

XLIX.

Ueber ein Verfahren in der Daguerrotypie, die hellen und dunklen Partien gleich deutlich darzustellen.

Von

Belfield-Lefèvre und **Léon Foucault.**

(Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XIX. p. 125.)

Wenn man eine viel grössere Menge Brom bei der Präparatur der jodirten Platten anwendet, als dieses gewöhnlich der Fall ist, so werden dieselben zwar weniger empfindlich, erhalten aber die Eigenschaft, die helleren sowohl als die dunkleren Töne gleich gut aufzunehmen. Das Verfahren, welches die Verf. zu diesem Zwecke empfehlen, gelingt sehr leicht in geübten Händen. Man jodirt die polirte Platte zuerst wie gewöhnlich und lässt nun auf irgend eine Weise wenigstens drei Mal so viel Brom von solchen Platten absorbiren, als man gewöhnlich, um die empfindlichsten Platten zu erzeugen, anzuwenden pflegt. Während man gewöhnlich nur so viel Brom auf die Platte treten lässt, dass die Farbe der Platte nicht verändert wird, so lässt man für diese Art Platten so viel davon absorbiren, dass sie bläulich-violett anlaufen.

Die Empfindlichkeit solcher mit Brom überladenen Platten sinkt bis auf ein Drittel, dieselben sind aber dafür geeignet, vollkommene Bilder von Gegenständen zu geben, welche die verschiedensten Töne haben. Es wurden auf solchen Platten Bilder erhalten, welche die Wolken am Himmel, den Baumschlag und weisse Häuser fast so vollkommen darstellten, als wenn ein Künstler sie gezeichnet hätte.

L.

Natürliche schwefelsaure Thonerde

von Adelaide in Neu-Süd-Wales, welche dort in sehr grosser Menge vorkommt, untersuchte Herapath. Das Mineral wird durch kleine, mikroskopische, reguläre, vierseitige Prismen gebildet, welche in kaltem und heissem Wasser sich lösen, sauer reagiren und süsslich adstringirend schmecken. Erhitzt, wird die Verbindung bei 149° undurchsichtig, verliert Wasser, schwillt auf und wird unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser. In der Rothglühhitze hinterlässt sie Thonerde.

Sie besteht aus:

Wasser	46,70
Schwefelsäure	35,63
Thonerde	17,09
Kupferoxyd	0,04
erdiger Substanz	0,50
	99,96.

Die Formel ist daher die des gewöhnlichen Haarsalzes: Al_2O_3, $3SO_3$, 18 Aq. (*Chemical Gazette*, 1846. 97. 422.)

LI.

Zusammensetzung des Nemalits.

Nuttal und Thomson haben bisher die Zusammensetzung dieses dem Asbest so ähnlichen Minerals untersucht. Nuttal hielt ihn für ein Carbonat (Schweigg. Journ. XXXV, 483), Thomson erklärte ihn für ein Silicat (*Outl. of Mineral. I,* 166). Connell fand jedoch 10 p. C. Kohlensäure darin. Das Mineral wurde in einer Glasröhre, deren oberer Theil mit Chlorcalcium angefüllt war, die sodann in eine feine Spitze ausgezogen wurde und gewogen worden war, geglüht. Der Gesammtverlust, der dabei eintrat, nachdem man die Röhre unterhalb des Chlorcalciums durchschnitten und die Gewichtszunahme desselben bestimmt hatte, betrug 39,27 p. C.; davon kamen 10 p. C. auf die entwichene Koh-

lensäure; in einem andern Versuche wurden 27,96 p. C. Wasser gefunden, in einem dritten Versuche 10 p. C. Kohlensäure. Die Analyse wurde auf gewöhnliche Weise weiter ausgeführt.

Connell fand:

Magnesia	57,86
Eisenoxydul	2,84
Kieselsäure	0,80
Wasser	27,96
Kohlensäure	10,00
	99,46,

entsprechend $3 (MgO, HO) + MgO, CO_2, HO$. (*Edinb. new Phil. Journ. Oct.* 1846. 387.)

LII.

Ueber den Leimzucker.

Ueber den Leimzucker ist von Hrn. E. N. Morsford (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, 1. Hft. S. 1) eine sehr ausführliche Abhandlung erschienen. Der Leimzucker, welcher zu den Versuchen diente, wurde in Folge der Entdeckung von Dessaignes, dass Hippursäure durch Kochen mit Salzsäure in Benzoësäure und Leimzucker zerfällt, auf diese Weise dargestellt. Der salzsaure Leimzucker, der hierbei entsteht, wird mit Ammoniak zersetzt und der Leimzucker aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von absolutem Weingeist gefällt. Man erhält auf diesem Wege das Hydrat des Leimzuckers, welches ohne Reaction auf Lakmus ist und einen süssen Geschmack hat. Es löst sich in 4,24 — 4,35 Theilen kaltem Wasser, in heissem Wasser ist es leichter löslich, in Aether und Weingeist ist es fast unlöslich. Mit concentrirter Kalilauge erhitzt, nimmt die Lösung eine feuerrothe Farbe an, die aber bei fortgesetztem Erhitzen wieder verschwindet. Eine ganz geringe Menge von Leimzucker verhindert die Fällung des Kupferoxyds aus seinen Lösungen durch Kali, wie andere organische Materien. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält man einen Niederschlag von metallischem Quecksilber. In hohem Grade merkwürdig erscheint der Leimzucker in seinen Verbindungen, die er fast mit allen organischen und unorganischen Ba-

sen, Säuren und Salzen eingeht. Die durch die Analyse ermittelten Verbindungen sind folgende:

(Leimzucker oder Glycocoll: Gl = $C_4 H_4 NO_3$.)

Neutraler salzsaurer Leimzucker oder Glycocoll Gl, HCl HO.

a) Basisch-salzsaures Glycocoll 2 Gl, HCl HO.

b) Basisch-salzsaures Glycocoll (2 Gl HO) + HCl.

c) Basisch-salzsaures Glycocoll 3 Gl, 2 HCl + 2 HO.

d) Basisch-salzsaures Glycocoll 3 Gl + 2 HCl + HO.

Wasserfreies schwefelsaures Glycocoll Gl, SO_3.

Schwefelsaures Glycocollhydrat Gl, SO_3 HO.

a) Basisch-schwefelsaures Glycocoll 3 Gl HO, 2 SO_3 HO.

b) Basisch-schwefelsaures Glycocoll 3 Gl, 2 SO_3 + Aq.

c) Basisch-schwefelsaures Glycocoll 3 Gl HO + 2 SO_3 + Aq.

Salpetersaures Glycocoll Gl, HO + NO_5 HO.

Oxalsaures Glycocoll Gl, $\overline{O}$, HO.

Essigsaures Glycocoll Gl, HO + $\overline{A}$, HO + HO.

Platinchlorid-Glycocoll Gl, Pt Cl_2 + 2 HO.

Chlorbaryum-Glycocoll Gl, Ba Cl, 2 HO.

Chlorkalium-Glycocoll Gl, K Cl.

Chlornatrium-Glycocoll, krystallinisch, nicht analysirt.

Zinnchlorid-Glycocoll, ebenfalls Krystalle, nicht analysirt.

Salzsaures Berberin und Glycocoll (Gl + Berb) + H Cl.

Glycocoll bildet mit Kali eine krystallisirte Verbindung.

Glycocoll und Barythydrat verbinden sich zu einem krystallisirbaren Salze, welches wie das vorige nicht analysirt wurde.

Glycocoll und Kupferoxyd Gl, CuO, HO.

Glycocoll und Bleioxyd Gl, Pb O, HO.

Glycocoll und Silberoxyd Gl Ag O (nach d. Analyse von Boussingault).

Glycocoll und salpetersaures Silberoxyd Gl, AgO, NO_5.

Glycocoll und salpetersaures Kupferoxyd (aus Boussingault's Analyse abgeleitet) Gl, CuO, NO_5 + CuO, HO.

Glycocoll und salpetersaures Zinkoxyd (ist ebenfalls von Boussingault analysirt).

Glycocoll und salpetersaures Kali Gl, KO, NO_5.

Glycocoll und salpetersaurer Baryt (von Mulder schon analysirt).

Glycocoll und zweifach-schwefels. Kali Gl, SO_3 + Gl, KO, SO_3.

Glycocoll und harnsaures Ammoniak Gl, $\overline{U}$ + Am O$\overline{U}$.

Mit Benzoësäure konnte das Glycocoll nicht wieder verbunden werden, auch wurden keine Verbindungen mit Zimmtsäure, Rohrzucker und phosphorsaurem Natron erhalten.

Das Glycocoll $C_4 H_4 NO_3 = C_4 HO + NH_3$ schliesst dieselben Elemente als das fumarsaure Ammoniak ein und es scheint, dass durch längeres Kochen mit Schwefelsäure und durch einen galvanischen Strom das Glycocoll in diese beiden Bestandtheile zerlegt werden kann. Chlor wirkt auf den Leimzucker ein, nimmt Ammoniak daraus unter Austreibung von Kohlensäure hinweg und bildet Producte, die künftig weiter untersucht werden sollen. Ganz ähnliche Producte als Chlor liefern oxydirende Mittel, z. B. übermangansaures Kali. Stark concentrirte Kalilauge scheidet aus dem Glycocoll beim Erwärmen Wasserstoff und Ammoniak aus, bis die Masse fest wird. Salzsäure entwickelt aus dem Rückstande Blausäure, ausserdem findet sich Oxalsäure darin. Diese Zersetzung kann man auf folgende Weise veranschaulichen:

1	Aeq.	Cyan	C_2		N	
1	„	Ammoniak		H_3	N	
2	„	Oxalsäure	C_4			O_6
2	„	Kohlenoxyd	C_2			O_2
7	„	Wasserstoff		H_7		
2	Aeq.	Glycocoll	C_8	H_{10}	N_2	O_8.

LIII.

Ueber den Krapp.

Zieht man die Krappwurzel zuerst mit kaltem Wasser aus, indem man die Wurzel einen bis zwei Tage lang damit übergossen stehen lässt, so erhält man nach den von Dr. Schiel (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LX, S. 75) darüber angestellten Versuchen, wenn man die ausgepresste Wurzel mit einer Alaunlösung auskocht, eine rothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine rothbraune Substanz absetzt. Man filtrirt die Flüssigkeit davon ab und versetzt sie mit Schwefelsäure. Hierdurch scheidet sich nach Verlauf von 24 Stunden das gelöste rothe Pigment ab und die Flüssigkeit bleibt nur noch schwach gefärbt. Das abgeschiedene Pigment löst man

von Neuem in kochender Alaunlösung. Erhält man beim Erkalten dieser Lösung nochmals einen Absatz, so trennt man denselben ebenfalls durch Filtriren. Die Flüssigkeit wird nochmals mit Schwefelsäure ausgefällt. Der jetzt erhaltene Niederschlag wird mit kochender verdünnter Salzsäure und nachher mit kaltem Wasser ausgewaschen und in Weingeist gelöst. Man destillirt den Weingeist grösstentheils ab und lässt den Rest freiwillig verdunsten. Der sich hierbei freiwillig absetzende Krapppurpur wird wiederholt in Aether gelöst, der Aether jedesmal bis ungefähr $\frac{1}{4}$ abdestillirt und sodann der Verdunstung überlassen, wobei sich der Farbstoff allmählig abscheidet.

Der auf diese Weise erhaltene Krapppurpur stellt ein lebhaft kirschrothes Pulver dar, welches in kaltem Wasser kaum, ziemlich in kochendem, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. In Alkalien löst sich dieser Purpur mit tiefrother Farbe. Beim Erhitzen verflüchtigt sich der Krapppurpur, aber er wird dabei verändert. Man erhält ein Sublimat von kirschrothen Krystallen, welche sich in Kali mit violetter Farbe lösen; aber auch der Rückstand, welcher bei der Sublimation hinterblieb, löste sich nachher in Kali mit rother Farbe. Die Analysen des Krapppurpurs gaben:

Kohlenstoff	56,71
Wasserstoff	3,53
Sauerstoff	39,76.

Die Formel $C_{28}\ H_{10}\ O_5$ giebt eine procentische Zusammensetzung, welche diesen Resultaten entspricht.

Der durch Sublimation, wobei sich aber stets ein Theil zersetzte, erhaltene veränderte Krapppurpur hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	53,30
Wasserstoff	5,19
Sauerstoff	41,51,

welche zu der Formel $C_7\ H_4\ O_4$ führt.

Der Niederschlag, welcher sich aus dem heissen Krappdecoct beim Erkalten absetzt, enthält das Krapproth. Man kocht diesen Niederschlag mit einem Gemisch von Weingeist und conc. Alaunlösung und lässt erkalten. Es bilden sich hierbei zwei Schichten, die obere ist hellroth und flockig, die untere braunroth. Die erstere hebt man mit einer Pipette ab und behandelt die untere braune noch mehrmals auf dieselbe Weise. Sie vermindert sich dadurch. Sobald die Flocken der oberen Schicht mit Kali eine

rein violette Lösung gaben, wurde der braune Absatz mit verdünnter kochender Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen, dann getrocknet. Weingeist löst aus diesem Rückstande das Krapproth auf, und hinterlässt eine braune Materie. Den Alkohol destillirt man ab, löst das Krapproth in Aether und destillirt auch diesen zum Theil ab und lässt sich das Pigment durch Verdunsten abscheiden. Man wiederholt die Behandlung mit Aether so lange, bis sich das Pigment als ein Pulver von rein und lebhaft gelber Farbe abscheidet. Das Krapproth lässt sich durch Sublimation in Krystallen darstellen, die unveränderte Substanz zu sein scheinen. Es löst sich in Kali mit violetter, in Ammoniak und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe. Die Analyse des Krapprothes führte auf die Formel:

$$C_{28}\,H_9\,O_9.$$

LIV.

Eigelb.

Kodweiss macht (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XLIX, S. 263) in Bezug auf Gobley's (*Compt. rend.* 1846, *p.* 464) Untersuchungen des Eigelbes auf seine in der Gesellschaft der Naturforscher zu Grätz gehaltene Vorlesung über denselben Gegenstand aufmerksam. Wenn man frisches Eidotter mit Aether auszieht, den Aether abdestillirt und den Rückstand in der Retorte so lange mit Alkohol wäscht, als dieser noch gefärbt abläuft, so bleibt ein wenig gefärbtes, bei niedriger Temperatur halb fest werdendes Fett zurück, welches sehr schwer verseifbar ist. Dieses Fett enthält Magarinsäure, Talgsäure und eine Säure mit grösserem Sauerstoffgehalt, die stets in zu geringer Menge erhalten wurde, um sie analysiren zu können. Ausser den von Gobley angegebenen Bestandtheilen des Eigelbes ist also auch noch Talgsäure darunter aufzunehmen.

LV.
Darstellung des Aldehyds.

Von

W. und R. Rogers.

(Auszug.)

Alkohol mit starker Chromsäurelösung vermischt, giebt eine starke Entwickelung von Aldehyd, Essigsäure und vielleicht Ameisensäure; ähnliche Resultate erhält man, wenn man saures chromsaures Kali und Schwefelsäure gemischt anwendet; neben den genannten Producten entweicht unter Andern viel Kohlensäure. Wird Alkohol zu dem Gemenge in kleinen Quantitäten hinzugesetzt, so erzeugt sich fast reine Essigsäure. Setzt man die Schwefelsäure hingegen zu einem Gemisch von saurem chromsaurem Kali und Alkohol tropfenweise in einer tubulirten, geräumigen Retorte hinzu, so erhält man sehr reines Aldehyd. Man wendet dazu gleiche Theile saures chromsaures Kali und Alkohol von 0,842 sp. G. an, hierzu setzt man nach und nach $1\frac{1}{3}$ Th. des angewandten chromsauren Salzes an Schwefelsäure hinzu. Die kalt gehaltene Vorlage muss einen Ausgang der sich reichlich entwickelnden Kohlensäure darbieten. Die durch die Reaction entstehende Wärme lässt das Aldehyd entweichen, das durch langsam gesteigerte Wärme darauf völlig übergetrieben wird. 1500 Grm. saures chromsaures Kali geben 8 Cb. C. eines klaren Destillats, welches nur sehr wenig Essigsäure und andere fremde Beimischungen enthält. Die ammoniakalische Verbindung reducirt schon in der Kälte, selbst in Schnee getaucht, nach 2—3 Minuten das salpetersaure Silberoxyd. Um die krystallisirte Ammoniakverbindung herzustellen, wird die erhaltene Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Aether gemischt und so lange Ammoniak hineingeleitet, bis die Sättigung eingetreten ist. Die neue Verbindung scheidet sich sodann in rhombischen, glänzenden Krystallen aus.

Das Aldehyd ist als Reagens auf Silbersalze sehr empfindlich. 1 Th. salpetersaures Silberoxyd in 1000 Th. Wasser gelöst und mit etwas Aldehydammoniak erwärmt, schied einen glänzenden Metallspiegel ab; ähnlich, doch den Spiegel nur an einzelnen

Stellen erzeugend, verhielt sich die Lösung in 2000 Th. Wasser. Die Flüssigkeit färbte sich dabei dunkel purpurgrün. Bei 10000 Th. Wasser erhält man keinen Metallspiegel mehr, wohl aber wird die Flüssigkeit nach 2 — 3 Minuten Erwärmung dunkel rothgrün. Noch bei 40000 Th. Wasser war die Färbung deutlich, während Kochsalz darin nur eine schwache Opalisirung hervorbrachte. *(Chemic. Gaz.* 1846. *Nro.* 92. *p.* 322.*)*

LVI.

Darstellung der Ameisensäure.

Von

W.* und *R. Rogers.

In einer Retorte von 1 Quart Inhalt werden 100 Grm. saures chromsaures Kali mit 10 Cub.-Zoll Wasser gekocht. Nachdem die Flüssigkeit erwärmt ist, werden 300 Grm. gepulverter Rohrzucker hinzugefügt, sodann allmählig 1 Cub.-Zoll Schwefelsäure hineingetröpfelt. Während der Reaction destillirt bereits Ameisensäure über; nach deren Beendigung werden 5 Cub.-Zoll Wasser hinzugefügt und die Retorte erwärmt. Zugleich tröpfelt man noch 1 Cub.-Zoll Schwefelsäure hinzu. Man destillirt nun, bis 7 Cub.-Zoll Flüssigkeit übergegangen. 100 Grm. der erhaltenen Flüssigkeit sättigen 7 Grm. trocknes kohlensaures Natron. *(Chemic. Gaz.* 1846. *Nro.* 92. *p.* 321.*)*

LVII.

Auszüge aus Berzelius's Jahresbericht

(26. Jahrgang).

1) *Ueber das Ozon.*

In mehreren der vorhergehenden Jahresberichte sind Untersuchungen und Ansichten mitgetheilt worden, welche die Ursache des Geruchs betreffen, welcher in der Luft von elektrischen Lichtbüscheln und Schlägen, so wie in dem Sauerstoffgas entsteht, welches durch die Entladung der elektrischen Säule in einem von Schwefelsäure saurem Wasser entwickelt wird und welchen Schönbein einem eigenthümlichen, dabei entwickelten Stoff zuschreibt, den er *Ozon* nennt und welcher nach seinen Versuchen auch auf rein chemischem Wege entsteht, nämlich bei verschiedenen langsamen Verbrennungen, besonders des Phosphors.

Diesen interessanten Körper haben mehrere Chemiker in dem verflossenen Jahre zum Gegenstande von Versuchen gemacht, nämlich Schönbein*), Fischer**) und Williamson***). Diese Frage kann nun als gelöst betrachtet werden durch die vortreffliche Untersuchung, welche Marignac†) darüber angestellt hat und woraus derselbe schliesst, dass das Ozon Sauerstoffgas ist in einer andern Modification, als in welcher es sich in der Luft befindet und gewöhnliches Sauerstoffgas ist.

Marignac's Versuche haben dargelegt:

1) Ozon wird bei der hydroelektrischen Entladung durch Wasser erhalten, welches mit einer Schwefelsäure vermischt worden ist, die vorher vollständig von Stickgas und Sauerstoffgas befreit wurde. Geschieht der Versuch in einem luftleeren Raume, so ist eben so viel Ozon in dem entwickelten Gase nach 2 Stunden enthalten, wie beim ersten

---

*) Poggend. Ann. LXV, 161. LXVI, 291. *Phil. Mag. XXVII*, 386.

**) Ebendas. LXVI, 163. 168.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. IV, 127. *Phil. Mag. XXVIII*, 372.

†) *Annal. de Chim. et de Phys. XIV*, 252. *Öfversigt af K. V. acad. Förh. II*, 81 u. 115.

Beginn. Demnach ist also die Gegenwart von Stickstoff zur Hervorbringung nicht erforderlich. Aber es wird kein Ozon hervorgebracht, wenn die Flüssigkeit warm ist.

2) Durch Kochen des Bleisuperoxyds mit verdünnter Schwefelsäure wird kein Ozon hervorgebracht, und was sich bei den Versuchen, in welchen man die Ozonbildung als stattgefunden angesehen hat, bildete, ist eine Spur von salpetriger Säure gewesen, eingemengt in dem Sauerstoffgase, welches ein feuchtes Lakmuspapier röthet, aber nicht bleicht.

3) Die Methode, welche das Ozon am schnellsten und meisten giebt, besteht darin, dass man einen Strom von Luft langsam durch ein Rohr leitet, welches 1 Meter lang ist und 6 Millimeter innern Durchmesser hat und in welches Phosphorstangen der Länge nach eingebracht worden sind.

4) Wasserfreie Luft bringt kein Ozon hervor, der Phosphor bedeckt sich mit einer wasserfreien Verbindung von Phosphor mit Sauerstoff und die herausströmende Luft hat nur einen Phosphorgeruch.

5) Luft, welche zuerst über glühendes Kupfer gegangen ist, bringt auf diese Weise nicht eher Ozon hervor, als bis das Kupfer oxydirt worden ist, wo dann die Bildung von Ozon sogleich stattfindet, selbst wenn die Luft durch das Kupfer so viel Sauerstoff verloren hat, dass ein Licht darin verlöscht.

6) Sauerstoffgas veranlasst nicht die Bildung von Ozon, es bekommt nur einen Phosphorgeruch.

7) Stickgas, welches durch Kochen von salpetrigsaurem Ammoniak bereitet worden ist, giebt nach dem Vermischen mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Sauerstoffgas, gleichwie atmosphärische Luft in dem vorhin angeführten Versuche, Ozon.

8) Gegenwart einer Spur von salpetriger Säure verhindert die Bildung von Ozon.

9) Kohlensäuregas giebt kein Ozon, aber nach dem Vermischen mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Sauerstoffgas bildet es Ozon beim Hinüberstreichen über den Phosphor, aber vielleicht nicht völlig so viel wie Luft. Wird die Kohlensäure aus dem Gemenge durch Kalihydrat weggenommen, so dass nur noch Sauerstoffgas übrig bleibt, so hört die Bildung von Ozon ganz auf.

10) Wasserstoffgas allein bringt kein Ozon hervor. Wird ihm aber nur sehr wenig Sauerstoffgas eingemengt, so veranlasst es die Bildung von Ozon in grösserer Menge als irgend ein anderes Gasgemenge. Der Phosphor raucht darin stark, er erhitzt sich, und diess kann leicht bis zur Entzündung gehen, so dass Marignac diese Hervorbringungsmethode für gefährlich hält.

11) In einem mit Ozon gemengten Gase, welches durch ein bis zu + 300° oder 400° erhitztes Rohr geleitet wird, verschwinden absolut alle Merkmale von vorhandenem Ozon.

12) Das Ozon scheint nicht von Wasser, concentrirter Schwefelsäure, kaustischem Ammoniak, Barytwasser oder Chlorcalcium absorbirt zu werden.

13) Mit der grössten Leichtigkeit wird es dagegen absorbirt, wenn eine ozonhaltige Luft durch eine Lösung von Jodkalium geleitet wird, indem sich diese allmählig gelb färbt und Jod der durchgehenden Luft folgt, wobei der Geruch nach Ozon ganz verschwindet. Zuletzt wird die Lösung farblos und sie enthält dann nur jodsaures und kohlensaures Kali, gebildet durch den Einfluss der Kohlensäure in der Luft.

14) Wird eine ozonhaltige Luft, welche durch eine hinreichende Quantität von feuchter Baumwolle oder Asbest gegangen ist, um alle phosphorige Säure daraus wegzunehmen, über fein zertheiltes Silber geleitet, z. B. so wie es nach dem Verbrennen von essigsaurem Silberoxyd erhalten wird, so verschwindet der Geruch des Gases und das Silber verwandelt sich in eine schwarze Masse, welche nach gehörigem Trocknen beim Erhitzen bis zum Glühen keine Spur von etwas Anderem giebt, als Silber, welches zurückbleibt, und geruchloses Sauerstoffgas, welches weggeht. Das Ozon wird auch von anderen fein zertheilten Metallen eingesogen; ist aber aus dem Luftgemenge alles Wasser durch Austrocknen völlig entfernt worden, so wirkt das Ozon darin nicht auf Metalle, nicht einmal auf Zink, und der Geruch nach Ozon geht nicht darin verloren.

Wird dagegen ein grosser Theil von dem Wasser daraus weggenommen, so dass nur eine geringe Portion darin zurückbleibt, so wird das Ozon von dem Silber absorbirt, in-

dem Silbersuperoxyd entsteht, welches eine braune Farbe besitzt und das sich von dem, was bisher als Silbersuperoxyd angesehen worden ist (welches eine Verbindung von 4 Atomen Superoxyd mit 1 Atom neutralem Salz ist, Jahresbericht 1846, S. 186), dadurch unterscheidet, dass sich das freie Superoxyd beim Zusammentreffen mit Wasser sogleich zersetzt, in Sauerstoffgas, welches entwickelt wird, und in Silberoxyd, welches zurückbleibt.

Marignac hat aus diesen Versuchen den Schluss gezogen, dass das Ozon höchst wahrscheinlich Sauerstoffgas ist in einer eigenthümlichen Modification; aber was den Umstand betrifft, dass es nicht von absolut trocknen Gasen hervorgebracht wird, so hat er es unentschieden gelassen, ob nicht vielleicht auch Wasserstoff darin enthalten ist.

Aber diese letztere Unsicherheit ist durch einen Versuch von de la Rive*) hinweggeräumt worden. Man schmilzt chlorsaures Kali bis zur Entfernung aller Feuchtigkeit und entwickelt dann daraus langsam einen Strom von trocknem Sauerstoffgas, den man durch ein Glasrohr leitet, z. B. von 1 Linie innern Durchmessers, in welchem 2 Platindrähte so eingeschmolzen worden sind, dass sie auf eine kleine Entfernung gegen einander überstehen. Wird dann durch die Drähte von dem Conductor einer in Bewegung gesetzten Elektrisirmaschine ein Strom von Elektricität zur Erde geleitet, so folgt zwischen den Drähten ein Funke auf den andern und dadurch wird das Sauerstoffgas in Ozongas verwandelt, erkennbar an seinem starken Geruche und an seinen Reactionen, besonders auf Jodkalium mit Stärke, was am leichtesten zu beobachten ist. Hört der elektrische Strom auf, so tritt wieder unverändertes Sauerstoffgas ohne diese Reactionen aus dem Rohre heraus.

Wir sind also zu dem höchst wichtigen Resultat gekommen, dass das Ozon kein eigenthümlicher Grundstoff und auch keine unbekannte Verbindung von bekannten Grundstoffen ist, sondern dass es Sauerstoff ist in einer andern allotropischen Modification als in dem gewöhnlichen Sauerstoffgas, so wie dieses in der Luft enthalten ist oder bei chemischen Versuchen bereitet wird. Die Kenntniss von ungleichen allotropischen Modificationen der Grundstoffe hat dadurch einen unerwarteten und höchst merkwürdigen

*) *Öfversigt af K. V. acad. Förh. II,* 173.

Zuwachs erhalten. Wir können sie in Uebereinstimmung mit anderen Grundstoffen durch die Symbole Oα und Oβ ausdrücken. Oα zeichnet sich von Oβ durch seinen Geruch und durch die Neigung aus, Verbindungen unter Umständen einzugehen, unter welchen die letztere ganz unwirksam ist, gleichwie diess auch mit anderen Grundstoffen stattfindet. Ob sich diese Modificationen in ihren Verbindungen erhalten, oder ob nur einer von diesen Zuständen, und welcher, dem Sauerstoff in Verbindungen angehört, sind Fragen, welche in Zukunft ihre Beantwortung erwarten. Wir haben gesehen, dass der elektrische Funke eine gewisse Quantität Oβ, vermuthlich der Capacität des Funkens entsprechend, in Oα verwandelt, und diess erklärt genügend den elektrischen Geruch. Wir haben ferner gelernt, dass Körper, welche sich bei niedrigen Temperaturen oxydiren, z. B. Phosphor, die Verwandlung auch hervorbringen, aber dass hierzu nothwendig die Gegenwart von einem andern Gase als Sauerstoffgas erforderlich ist, z. B. von Wasserstoffgas, Stickgas, Kohlensäuregas; aber wir wissen noch nicht, ob diese Gase dabei eine active Rolle spielen, oder ob sie sich passiv verhalten und das Sauerstoffgas verdünnen. Ich erinnere dabei an die noch nicht genügend erklärten Wirkungen des Phosphors auf Sauerstoffgas durch blosse Verdünnung in der Luftpumpe. Wird auch da Oα gebildet?

Es bleibt unserer Forschung noch übrig, das weite Feld von höchst interessanten Vergleichungen zwischen den verschiedenen Eigenschaften dieser beiden allotropischen Modificationen zu untersuchen, ein Forschungsgegenstand, der für die Wissenschaft von grösster Wichtigkeit ist. Wir haben schon eine geheimnissvolle Angabe von Leuchs *) erhalten, nach welcher Oα (galvanisirte Luft) mit ökonomischen Vortheilen zum Bleichen hervorgebracht werden könne und alle anderen Bleichmittel übertreffe.

2) *Ueber Nickel und Argentan.*

Auf dem nickelhaltigen Magnetkies von Klefva, dessen Analyse ich im Jahresber. 1842, S. 184 anführte, hat der Eigenthümer **) der Grube eine Nickelfabrication gegründet, welche in dem grossen Maassstabe geglückt ist, dass ein kupferhaltiges

*) Dies. Journ. XXXV, 191.

**) Herr Bergrath J. L. Aschan.

Nickelmetall von bestimmt angegebenem Kupfergehalt zu mehreren Schiffspfunden aus Schweden ausgeführt werden konnte *). Dieses Nickel hat zur Bereitung von Neusilber (Argentan) den grossen Vorzug, dass es vollkommen frei von Arsenik ist, welches sich nicht in dem Erze findet und von dem das aus arsenikhaltigen Erzen gewonnene Nickel sich so schwierig vollkommen befreien lässt, aber dessen Vorhandensein das Neusilber spröde und viel schwieriger zu bearbeiten macht. Man prüft daher das Neusilber auf die Weise, dass man es in eine Stange ausgiesst und diese in einen Winkel biegt. Je arsenikhaltiger das Nickel ist, eine desto geringere Biegung verträgt die Stange, ehe sie Risse bekommt.

Das Neusilber fängt an, wegen seines silberähnlichen Aussehens und wegen seines Vermögens, in der Luft unangegriffen zu bleiben, das Messing allgemeiner zu verdrängen. Es ist eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel. Man wendet 8 Theile Kupfer auf $2\frac{1}{2}$ Th. Zink an, von dem jedoch bei dem Zusammenschmelzen die Hälfte wegraucht. Mit einem Zusatz von 2 Th. Nickel erhält man ein weisses, jedoch etwas gelbliches Metall, welches die schlechtere Sorte Neusilber ausmacht. Mit 3 Th. Nickel bekommt das Metall das Ansehen von 12löthigem Silber, und es ist dann das allgemein angewandte. Mit 4 Th. Nickel erhält es das Ansehen von weissgekochtem bergfeinem Silber. Mit 6 Th. Nickel lässt es sich im Ansehen nicht von feinem Silber unterscheiden, indem es selbst beim Poliren den bläulichen Glanz desselben annimmt. Aber dieser grössere Zusatz wird selten gemacht, theils wegen der Kostbarkeit und theils weil die Legirung dadurch gar zu strengflüssig wird; und wenn das Nickel nicht frei von Arsenik ist, so wird es hierdurch zu spröde, um bearbeitet werden zu können.

3) *Arseniksaure Salze.*

Setterberg **) hat einige Untersuchungen über die arseniksauren Salze mitgetheilt.

Arseniksaures Natron hat dieselbe Eigenschaft wie das phosphorsaure, dass es nämlich bei + 200° ein Atom Wasser zurück-

*) *Öfversigt af K. V. acad. Förh. II*, 211.

**) Ebendas. *III*, 25.

hält, welches erst im Glühen daraus weggeht. Das gewöhnliche krystallisirte Salz, welches 25 At. Wasser enthält, fatiscirt, bis zuletzt nur noch 1 At. Wasser darin zurückgeblieben ist, aber es verliert die letzten Atome durch Fatisciren sehr schwierig. Das Salz dagegen, welches über + 18° anschiesst und das 16 At. Wasser enthält, fatiscirt durchaus nicht bei + 20°. Lässt man arseniksaures Natron bei 0° anschiessen, so erhält man ein in Strahlen angeschossenes Salz, welches 27 At. Wasser enthält.

Arseniksaures Natron und schwefelsaures Natron bilden ein Doppelsalz, welches erhalten wird, sowohl wenn man beide Salze im äquivalenten Verhältnisse auflöst und krystallisirt, als auch wenn wasserfreies arseniksaures Natron in einem Strom von trocknem schwefligsaurem Gase erhitzt wird, wobei sich die Hälfte der Arseniksäure zu arseniger Säure reducirt und sublimirt. Der Rückstand in Wasser aufgelöst und verdunstet, giebt zuerst das Doppelsalz und darauf schwefelsaures Natron. Das Doppelsalz ist $= \dot{Na}\dddot{S} + \dot{Na}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$. Es fatiscirt nicht in der Luft und ist viel leichter schmelzbar als jedes von diesen beiden Salzen für sich.

Arseniksaure Baryterde, gefällt aus einer Lösung von Chlorbaryum mit arseniksaurem Natron, aber mit Beachtung, dass das Chlorbaryum in der Flüssigkeit überschüssig bleibt, mag im Uebrigen die Fällung kalt oder warm geschehen, ist $\dot{Ba}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 3\dot{H}$ und enthält 9 p. C. Wasser.

Löst man arseniksaure Baryterde in Arseniksäure auf, so schiesst nach dem Verdunsten der Lösung ein saures Salz an, welches 8,76 p. C. Wasser enthält und $\dot{Ba}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 2\dot{H}$ ist.

Wendet man zu dieser Lösung die Säure in einem grössern Ueberschusse an und wird die Lösung auf der Sandkapelle verdunstet, bis die Masse dem Eintrocknen nahe ist, so bleibt beim Wiederauflösen in Wasser ein Barytsalz ungelöst zurück, welches ein weisses Pulver bildet, aus $\dot{Ba}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}_2 + 4\dot{H}$ bestehend, und welches sich noch weniger in Wasser auflöst als das neutrale Salz. Durch siedendes Wasser wird es nur unbedeutend zersetzt, während dagegen das krystallisirte $\dot{Ba}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ durch kaltes Wasser zersetzt wird. Da dieses Salz nicht ohne starke Erhitzung hervorgebracht wird, so scheint die Säure darin sich in einem analogen Zustande zu befinden, wie Graham's Metaphosphorsäure.

Arseniksaures Silberoxyd wird auf nassem Wege in keiner andern Form als in der braunen = $\dot{A}g_3\,\overset{\cdot\cdot}{\ddot{A}}s$ hervorgebracht. Wird aber 1 At. wasserhaltige Arseniksäure mit 2 At. salpetersaurem Silberoxyd zusammen geschmolzen, bis alle Salpetersäure ausgetrieben worden ist, so erhält man das neutrale Salz in Gestalt eines gelben Rückstandes, der aber durch Wasser sogleich zersetzt wird, indem sich das braune basische Salz abscheidet. Wird dieses in Salpetersäure aufgelöst und diese Lösung verdunstet, bis Salpetersäure wegzugehen anfängt, so schiesst daraus beim Erkalten basisches Salz in kleinen schwarzen Krystallen an und aus der sirupdicken Mutterlauge werden nachher beim gelinden Verdunsten Krystalle von einem Doppelsalze von beiden Säuren erhalten, welche im Ansehen nicht von salpetersaurem Silberoxyd unterschieden werden können. Aber sobald sie von reinem Wasser berührt werden, so zersetzen sie sich unter Abscheidung von braunem basischen Salze.

Wird $\dot{A}g_3\,\overset{\cdot\cdot}{\ddot{A}}s$ in freier Arseniksäure aufgelöst und die Lösung verdunstet, so erhält man ein farbloses Salz angeschossen, welches aus $\dot{A}g\,\overset{\cdot\cdot}{\ddot{A}}s + 2\,\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt ist. Auch dieses Salz wird durch Wasser zersetzt und die saure Mutterlauge scheidet braunes basisches Salz ab, wenn man sie mit Wasser vermischt.

Wird das basische Silbersalz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und der Ueberschuss von dieser in gelinder Hitze davon abgeraucht, so bleibt zuletzt ein geschmolzenes Salz zurück, welches aus $\dot{A}g_2\,\overset{\cdot\cdot}{\ddot{A}}s + \dot{A}g\dddot{S}$ besteht. Dasselbe wird nicht blos durch Wasser zersetzt, sondern auch durch eine mit Wasser verdünnte Schwefelsäure, indem sich basisches Salz absetzt.

4) *Ueber Jodkalium.*

Zwischen Schönbein, Dulk und Fischer sind in Betreff der Ursache, dass mit verdünnter Schwefelsäure behandeltes Jodkalium sehr häufig Stärke blau färbt *), verschiedene Ansichten ausgewechselt worden. Schönbein hat gezeigt, dass dieses entweder davon herkommt, dass das Jodkalium jodsaures Kali enthält, in Folge der angewandten Bereitungsmethode, oder da-

*) Dies. Journ. XXXIV, 42. 344. 492. XXXV, 181.

von, dass ein im Uebrigen von Jodsäure freies Jodkalium stark geglüht und dadurch alkalisch geworden ist, durch Aufnahme von Sauerstoff; aber er ist der Ansicht, dass dieser Sauerstoff nicht hätte Jodsäure bilden können, weil sie in dieser Temperatur zerstört werde, und so auch nicht Superoxyd von Kalium. Als er reine Leinwand mit einer Lösung von Jodkalium getränkt und dieselbe einige Tage lang in der Luft aufgehängt hatte, hatte sie die Eigenschaft erhalten, durch einen Zusatz von Schwefelsäure Stärke zu färben, und diess schreibt er einer Oxydation in der Luft zu. Dulk fand Schönbein's Angaben in Bezug auf die Einwirkung auf Stärke richtig, aber er erklärt, dass die Ansicht von der Ursache nicht richtig sei. Ein von Jodsäure freies Jodkalium muss, wenn man es mit Schwefelsäure vermischt, Jodwasserstoffsäure hervorbringen, und diese wird in der Luft in Wasser und in Jod zersetzt, welches die Stärke färbt. In dem schmelzenden Jodkalium findet, gleichwie in allen Jodüren bei einer höhern Temperatur, eine Auswechselung des Jods gegen Sauerstoff statt, das Kalium oxydirt sich und das Jod wird bis zu einem gewissen Grade entwickelt. Aber dieses Kali absorbirt nicht Sauerstoff und verwandelt sich nicht in Superoxyd, wie ich nach seiner Meinung unrichtig angegeben habe, wie Kalihydrat, welches in einem silbernen Tiegel im glühenden Fluss erhalten worden ist, sondern es wird silbersaures Kali, oder, wenn das Silber kupferhaltig war, kupfersaures Kali gebildet, welches die Ursache der bemerkten Reaction mit Jodkalium ist. Diesen Ansichten ist Fischer beigetreten. Dulk scheint jedoch keine Vergleichung zwischen der geringen Spur von Silber, welche das Kali in einem solchen Falle aufnimmt, und der bis zum heftigen Brausen gesteigerten Sauerstoffgasentwicklung gemacht zu haben, welche stattfindet, wenn man ein Kalihydrat in Wasser auflöst, welches in einem silbernen Tiegel lange Zeit im glühenden Fluss erhalten worden ist. Schönbein hat in Folge davon Dulk's abweichende Ansicht damit beantwortet, dass er eine Ueberoxydirung des Kaliums annimmt, welche beim Glühen des Jodkaliums stattfinde; aber dabei soll nach seiner Ansicht nicht das gewöhnliche Superoxyd $= \dddot{K}$ gebildet werden, sondern ein anderes $= \ddot{K}$, welches sich in Verbindung mit Jod in dem Wasser unzersetzt auflöse und das die Abscheidung von Jod veranlasse, wenn eine Säure hinzukommt.

Es ist sonderbar, dass man in diesem Falle für nöthig gefunden hat, Erklärungen zu erdichten. Es giebt ein anderes, jetzt wohl bekanntes Verhalten, dass nämlich jodsaure Salze von stärkeren Basen im Glühen beständige basische Verbindungen von 5 At. Basis mit 1 At. Ueberjodsäure bilden. Zwar werden diese nicht von Kalium und Natrium erhalten, wenn man deren jodsaure Salze glüht, weil der Ueberschuss von Alkali beim Hinzukommen von Wasser in freies Hydrat verwandelt wird; aber da hier die Frage ist, ein Oxydationsproduct von Jodkalium beim Glühen zu vermuthen, welches alkalisch wird und dessen höheres Oxyd sich nicht durch Wasser zersetzt, so wäre es wohl am natürlichsten, eine Zusammensetzungsart von dieser Beschaffenheit zu vermuthen.

LVIII.

Die Analyse eines Harnröhrensteines eines Ochsen

stellte Lassaigne an. Der aus über einander gelagerten Schichten bestehende Stein hatte einen Kern von der Grösse eines Hirsekornes und bestand, wie die meisten Harnsteine dieser Thiere, aus:

Kohlensaurem Kalk	87,8
kohlensaurer Magnesia	1,5
phosphorsaurem Kalk	Spuren
Schleim, Wasser und urinösen Substanzen	10,7.

Die Zusammensetzung ist also dieselbe wie die der Steine, deren Bildung in der Harnblase selbst vollendet ist. *(Journ. de Chim. méd.* 1847. 11.)

LIX.

Ueber das Atomgewicht des Silbers und Kohlenstoffs

ist von Dr. A. Strecker eine Abhandlung veröffentlicht worden (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, 260), in welcher der Verf. zu beweisen sucht, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs grösser als 75 sein müsse. Der Verf. hat bei seinen Berechnungen die Methode der kleinsten Quadrate benutzt, von welcher er sagt, dass sie „zwar bei den Chemikern bis jetzt noch nicht gebräuchlich ist, sich aber wohl bald den ihr gebührenden Vorzug bei den chemischen Arbeiten erwerben wird.“ Es scheint dem Verf. die Abhandlung von Röber: „Atomgewicht des Kohlenstoffs, bestimmt aus den Versuchen von Dumas und Stas, Erdmann und Marchand durch die Methode der kleinsten Quadrate“ (d. Journ. Bd. XXIV, 451) unbekannt geblieben zu sein. Ein anderes Beispiel von Anwendung der fraglichen Berechnungsmethode findet sich in der Abhandlung von Erdmann und Marchand über die Atomgewichte des Kohlenstoffs und Calciums (d. Journ. Bd. XXVI, 461).

Hinsichtlich einiger Zweifel, welche der Verf. in Bezug auf die von Dumas und Stas, so wie von Erdmann und Marchand angestellten Versuche über das Kohlenstoffatom hegt und die sich auf die Absorption von Sauerstoffgas durch Kalilauge so wie auf den Zustand der Aschenbestandtheile im Graphit beziehen, möchte der Hr. Verf. auf die Abhandlung über das Atomgewicht des Kohlenstoffs von Erdmann und Marchand (d. Journ. Bd. XXIII, 159, namentlich auf S. 163 u. f., so wie auf S. 172) zu verweisen sein, wo die von ihm angeregten Fragen ausführlich erörtert sind. *E.*

LX.

Ueber Destillation des zimmtsauren Kupferoxyds.

Hempel (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, 316) hat das Verhalten des zimmtsauren Kupferoxyds bei der trockenen Destillation untersucht. Zur Darstellung der Zimmtsäure bediente er sich des flüssigen Storax, den er aber nicht mit kohlensaurem Alkali, sondern mit Aetzkalilauge auskochte, wobei das Harz vollständiger erschöpft wird. Das Pfund Storax lieferte 2 Unzen Zimmtsäure. Das Kalisalz wurde mit schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt. Der erhaltene bläulich-weisse Niederschlag wurde nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet und der Destillation unterworfen. Die Zersetzung begann bei 150° unter Entwicklung von Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd und es ging eine klare Flüssigkeit über; bei 180° setzten sich im Halse der Retorte einige Krystalle ab, deren Menge bei höherer Temperatur zunahm. Bei 250° wurde die ganze Masse in der Retorte flüssig. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis der Rückstand trocken geworden war. Das krystallinische Product war Zimmtsäure. Die übergegangene Flüssigkeit wurde nach Entfernung der Zimmtsäure durch Kali rectificirt. Hierbei trennte sich das Product in eine flüchtige Flüssigkeit und in einen Rückstand, der beim Erkalten fest wurde.

Das übergegangene farblose Oel wurde bei 100° in einer Stunde fest. Es verhielt sich wie Styrol, das festgewordene wie Metastyrol. Die Analyse gab nahe C_2 H.

Das im Storax schon fertig gebildet enthaltene Styrol entsteht nach der Meinung des Verf. aus Zimmtsäure bei dem Schwelungsprocess, durch welchen der Storax erhalten werden soll.

In der That lieferte Zimmtsäure, in Dampfgestalt durch eine glühende Röhre geleitet, Styrol, das, der Siedehitze des Wassers ausgesetzt, mit Leichtigkeit fest wurde. Bei zu starker Hitze bekommt man ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen und die Flüssigkeit lässt sich nicht fest machen.

Der Verf. schlägt vor, den Namen *Styrol* mit *Cinnamol* zu vertauschen, da es schon bei der ersten Einwirkung der Hitze auf Zimmtsäure entsteht.

LXI.

Thonerdegehalt der Pflanzenaschen.

Wittstein (Repert. d. Pharm. XLIV, 332) hat, „um sich noch einmal genau von der Anwesenheit der Thonerde in den Pflanzen zu überzeugen," die Aschen von einigen Gartensträuchern untersuchen lassen und selbst untersucht. Sie gaben fast alle, bis auf *Berberis* und *Prunus*, wägbare Mengen von Thonerde. Indessen hat der Verf. nicht angegeben, wie er sich überzeugt habe, dass den untersuchten Pflanzen kein thonerdehaltiger Staub, Erdtheilchen u. s. w. anhingen. Je reiner die Pflanzentheile sind, welche zur Bereitung der Asche dienen, um so geringer fallen die Thonerdespuren aus, welche man darin gewöhnlich findet. Ganz reine Stücken verschiedener harter Hölzer, namentlich Buchsbaum und Ebenholz (dessen Asche über 96 p. C. kohlensauren Kalk enthielt), gaben bei meinen Versuchen keine Spur von Thonerde zu erkennen. Eben so wenig reine Samenaschen. Vergl. die Notiz von Knop über angeblichen Thonerdegehalt der Pflanzenaschen (d. Journ. XXXVIII, 347). E.

LXII.

Mannit in Queckenwurzeln.

Völcker (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, 381) zeigt an, dass er das Vorkommen von Mannit in den Queckenwurzeln, welches Stenhouse läugnet, öfters beobachtet habe. In der grössten Menge fand er den Mannit in einem Extract, das aus Wurzeln, die in dem trocknen und heissen Sommer des Jahres 1842 gewachsen, bereitet worden. Das vollkommen fette Extract

erstarrte nach einiger Zeit fast ganz zu einer krystallinischen, aus Nadeln bestehenden Masse. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandlung mit Thierkohle wurde daraus reiner Mannit erhalten, von welchem der Verf. die Analyse anstellte. Der Verf. behauptet nicht, dass die Queckenwurzeln immer Mannit enthalten, er glaubt vielmehr, dass die Jahrestemperatur auf die darin enthaltene Mannitmenge grossen Einfluss habe. Immer fand er das Extract aus Queckenwurzeln, die an trocknen Orten und in heissen Jahrgängen eingesammelt waren, bei weitem süsser als das aus Wurzeln bereitete, die in feuchten, kühlen Sommern gewachsen waren.

LXIII.

Neue Bildungsweise von metaphosphorsaurem Natron.

Jamieson (Annal. d. Chem. u. Pharm. LIX, 350) hat das Verhalten des pyrophosphorsauren Natrons gegen Salmiak in der Glühhitze untersucht. Ein Gemenge aus gleichen Theilen beider Salze rasch zum Glühen erhitzt, entwickelte Ammoniak; die geschmolzene Salzmasse nach Verjagung des überschüssigen Salmiaks in Wasser gelöst, besass saure Reaction und bestand aus einem Gemenge von metaphosphorsaurem Natron und Chlornatrium, die sich durch siedenden verdünnten Alkohol trennen liessen. Durch die Einwirkung des Chlors wurde also die Hälfte des Natrons entzogen, während die Säure in die einbasische Modification überging.

Diese Beobachtung erklärt die in d. Journ. Bd. XXXVIII, S. 20, so wie ausführlicher Heft 21 des vorigen Jahrgangs (XXXIX, 275) erwähnte Erscheinung bei der Analyse von Samenaschen.

Literatur.

Populäre Wärmelehre oder Darstellung des Wesens und Verhaltens der Wärme. Leichtfasslich und mit steter Rücksicht auf praktische Anwendung verfasst von Dr. G. W. Muncke, Professor der Physik zu Heidelberg. Mit 22 eingedruckten Holzschnitten. Leipzig 1847, bei E. B. Schwickert. 8.

Das forensisch-chemische Verfahren bei einer Arsenik-Vergiftung. Von F. Wöhler und E. von Siebold. (Besonderer Abdruck aus des Letztern „Lehrbuch der gerichtl. Medicin.") Berlin 1847, Verlag von Th. Chr. Fr. Enslin. 8. 32 Seiten.

Untersuchungen über den Bestand und die Wirkungen der explosiven Baumwolle, mit besonderer Berücksichtigung des mikroskopisch Nachweisbaren vor, während und nach der Explosion. Von Dr. Th. Hartig, herzogl. Braunschweig. Forstrathe und Professor. Nebst einem Anhange vom Hofr. Prof. Dr. E. Marx. Mit 1 Tafel Abbildungen. Braunschweig 1847, Verlag von Oehme und Müller. 8. 40 S.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie, von Jacob Berzelius. 26. Jahrgang. 1. Heft: Unorganische Chemie und Mineralogie. Tübingen 1846, Laupp'sche Buchhandlung.

Lehrbuch der Chemie, von J. J. Berzelius. Fünfte umgearbeitete Original-Auflage. Band IV. Lieferung 2. Dresden u. Leipzig 1847, in der Arnold'schen Buchhandlung.

Das Schiesspulver und die Schiessbaumwolle. Eine Parallele. Von C. Kayser, Pr.-Lieutenant etc. Berlin 1847, Alb. Förstner.

LXIV.

Analyse der explodirenden Baumwolle.

Von

E. Schmidt und **F. Hecker.**

Da die Zusammensetzung der explodirenden Baumwolle jedenfalls von der dazu verwendeten Baumwolle abhängig ist und diese wohl je nach der Qualität verschieden sein kann, so unternahmen wir zunächst die Analyse der gewöhnlichen Baumwolle.

I. 339 Milligrm. Baumwolle gaben:

533 Milligrm.	C̈ =	145	C =	42,77	C
187 „	Ḣ =	20 7	H =	6,11	H
				51,12	O und Asche
				100,00.	

II. 411 Milligrm. gaben:

636	C̈ =	173	C =	42,09	C
232	Ḣ =	26	H =	6,27	H
				51,64	O und Asche
				100,00.	

III. 339 Milligrm. gaben:

538	C̈ =	147	C =	43,36	C
191	Ḣ =	21	H =	6,19	H
				50,45	O und Asche
				100,00.	

IV. 580 Milligrm. gaben:

918	C̈ =	250	C =	43,10	C
332	Ḣ =	37	H =	6,38	H
				50,52	O und Asche
				100,00.	

Diess giebt im Mittel:

42,83	C
6,24	H
50,93	O und Asche
100,00	

und nach Abzug von 1 p. C. Asche:

C	43,27	berechnet	C_{24} =	1800	43,25
H	6,30	„	H_{21} =	262,5	6,29
O	50,43	„	O_{21} =	2100	50,46
	100,00			4162,5	100,00.

Die zur Analyse verwendete explodirende Baumwolle war nach der Knop'schen Vorschrift durch Behandlung der vorher gekrempelten und gereinigten Baumwolle mit Schwefel- und Salpetersäure bereitet; sie wurde so oft mit dem Gemisch beider Säuren behandelt, bis sie nicht mehr an Gewicht zunahm; wir erhielten so aus 10 Theilen Baumwolle 16,9 Theile explodirender Baumwolle. Das Zerkleinern derselben geschah auf die Weise, dass man die parallel gezupften Fasern so fein mit einer Scheere zerschnitt, dass sie nach dem Zerschneiden eine dem Tuchstaub der Tuchscheerer ähnliche Masse bildeten. Dieses Pulver wurde im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, wodurch ihr jedoch nicht alles Wasser entzogen werden konnte; wir trockneten sie daher entweder in einem trockenen Luftstrom bei 90 bis 100° C. oder auch bei derselben Temperatur im luftleeren Raume, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Bei einer Temperatur über 110° entwickelte sich ein eigenthümlicher brenzlicher Geruch, ohne dass sich die Farbe der Baumwolle veränderte.

Zur Verbrennung wendeten wir circa 16 Zoll lange Glasröhren an, so dass das Gemisch von Kupferoxyd mit der Wolle einen Raum von etwa 10 Zoll Länge einnahm; vor das Gemisch wurden 3 Zoll metallisches Kupfer gebracht. Die Verbrennung geschah dann wie gewöhnlich und ging wider Erwarten ganz regelmässig und ruhig von Statten. Wir erhielten folgende Resultate:

I. 343 Milligrm. Substanz gaben:

312 Milligrm. $\ddot{C}$ = 85 C = 24,78 C
85 „ $\dot{H}$ = 9,4 H = 2,75 H.

II. 775 Milligrm. gaben:

715 Milligrm. $\ddot{C}$ = 195 C = 25,16 C
187 „ $\dot{H}$ = 20,7 H = 2,68 H.

III. 630 Milligrm. gaben:

595 $\ddot{C}$ = 162 C = 25,73 C
158 $\dot{H}$ = 17,5 H = 2,79 H.

IV. 484 Milligrm. gaben:

445 $\ddot{C}$ = 121 C = 25,00 C
121 $\dot{H}$ = 13,4 H = 2,77 H.

V. 472 Milligrm. gaben:

$$452\ \ddot{C} = 123\ C = 26{,}06\ C$$
$$125\ \dot{H} = 14\ H = 2{,}94\ H.$$

VI. 335 Milligrm. Substanz gaben:

$$86\ \text{Milligrm.}\ \dot{H} = 9\ H = 2{,}79\ H.$$

VII. 306 Milligrm. Substanz gaben, auf 0° Cels. und 0,76 M. reducirt:

32,6 Cb.C. Stickstoff = 41 Milligrm. = 13,5 p. C. Stickstoff.

VIII. 498 Milligrm. Substanz gaben bei 0° C. und 0,76 M.:

50 Cb.C. = 63,4 Milligrm. = 12,73 p. C. Stickstoff.

IX. 429 Milligrm. Substanz gaben bei 0° C. und 0,76 M.:

41,5 Cb.C. = 52,6 Milligrm. = 12,26 p. C. N.

Hieraus ergiebt sich im Mittel:

C =	25,34
H =	2,78
N =	12,50
O =	59,38
	100,00.

Hiernach berechnet:

C_{24} =	1800	25,79
H_{16} =	200	2,87
N_5 =	875	12,54
O_{41} =	4100	58,80
	6975	100,00.

Es sind demnach der Baumwollfaser $C_{24}\ H_{21}\ O_{21}$ 5 Aequivalente Wasser entzogen und durch 5 Aeq. wasserfreie Salpetersäure ersetzt worden; oder, was dasselbe ist, 5 H sind durch 5 NO_4 vertreten.

Um die Quantität der beim Explodiren sich bildenden Gase zu bestimmen, brachten wir explodirende Baumwolle, ungefähr 1 Decigr. auf einmal, in den 2 bis 3 Fuss hohen Torricelli'schen leeren Raum einer 1 Zoll weiten Glasröhre; die auf der Quecksilberoberfläche schwimmende Baumwolle wurde durch Anhalten einer glühenden Kohle an die Glasröhre entzündet. Die Explosion geht hierbei ohne Heftigkeit vor sich; der Stoss beim Verpuffen wird, je mehr die Glasröhre mit Gas angefüllt ist, um so schwächer, so dass nur beim Verbrennen der ersten Portion Wolle ein Zertrümmern der Glasröhre zu befürchten ist. Ob die erhaltenen Verbrennungsproducte qualitativ und quantitativ dieselben sind als bei der Explosion in Schiessgewehren, muss, obgleich der Zutritt der atmosphärischen Luft ebenfalls abgesperrt

ist, allerdings dahingestellt bleiben, da die Gase hier keinem Drucke bei der Entstehung ausgesetzt sind.

Wir erhielten folgende Resultate:

I.	500 Mgr.	gaben	311 Cb.C.	bei	26 Z.	9 L.	u.	14° C.	= 278 Cb.C.	bei	0°	u.	0,76
II.	214 „	„	135 „	„	27 „	6 „	„	8° „	= 128 „	„	0°	„	0,76
III.	205 „	„	135 „	„	27 „	6 „	„	13° „	= 125 „	„	0°	„	0,76
IV.	182 „	„	116 „	„	27 „	6 „	„	13° „	= 107 „	„	0°	„	0,76.

Aus 1 Grm. explodirender Baumwolle erhält man demnach nach dem

1. Versuche	556	Cb.C.
2. „	598	„
3. „	609	„
4. „	589	„

oder im Mittel aus diesen 4 Versuchen 588 Cb.C. Gase bei 0° C. und 0,76 M. Druck.

Die qualitative Analyse zeigte, dass die Verbrennungsproducte aus Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Stickoxydgas, Stickgas, Kohlenwasserstoffgas und Wasser bestanden; mitunter enthielten sie auch Cyan und Ammoniak, doch meistens konnten diese Körper nicht gefunden werden; sie sind daher wohl als zufällig entstanden zu betrachten.

Die quantitative Analyse, die wir mit zum Theil mangelhaften Apparaten anstellen mussten, ergab ziemlich variirende Resultate. Die Kohlensäure wurde aus der Absorption durch kaustisches Kali, das Stickoxydgas aus der Absorption durch Eisenvitriol, Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoff zusammen aus der Zersetzung durch Chlor und nachherigen Absorption durch kaustisches Kali, das Kohlenoxydgas durch Zersetzung mittelst Kalium und das Wasser durch den Verlust bestimmt.

Die Volumina der Gase sind bei den angeführten Analysen auf 0° C. und 0,76 Druck reducirt; die angegebenen Procente sind Gewichtsprocente.

I.	42,5 Cb.C. Gas gaben	9,5	Cb.C.	$\ddot{N}$.
II.	42,5 Cb.C. Gas gaben	9,5	Cb.C.	$\ddot{N}$
		7,75	„	$\ddot{C}$.
III.	44 Cb.C. Gas gaben	8,5	Cb.C.	$\ddot{N}$
		8,25	„	$\ddot{C}$.
IV.	132 Cb.C. Gas gaben	24	Cb.C.	$\ddot{C}$
		28	„	$\ddot{N}$
		73	„	(durch Chlor absorbirt)
		7	„	N.

V. 128 Cb.C Gas gaben 21 Cb.C. $\ddot{C}$
28,6 „ $\ddot{N}$
63,7 „ $\dot{C}$
7,0 „ N
7,7 „ CH.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich im Mittel in 100 Gewichtstheilen Gas:

20,8	$\ddot{C}$
17,2	$\ddot{N}$
37,6	$\dot{C}$
4,0	N
4,6	CH
15,8	$\dot{H}$
100,0.	

Diesen Zahlen zufolge würden annähernd entstehen aus:

$$
\begin{array}{rcl}
 & & C_{24}\,H_{16}\,N_5\,O_{41} \\
5\,\ddot{C} & = & C_5 \qquad\qquad O_{10} \\ \hline
 & & C_{19}\,H_{16}\,N_5\,O_{31} \\
3\,\ddot{N} & = & \qquad\quad N_3\,O_6 \\ \hline
 & & C_{19}\,H_{16}\,N_2\,O_{25} \\
14\,\dot{C} & = & C_{14} \qquad\quad O_{14} \\ \hline
 & & C_5\,H_{16}\,N_2\,O_{11} \\
2\,N & = & \qquad\quad N_2 \\ \hline
 & & C_5\,H_{16} \qquad O_{11} \\
5\,CH & = & C_5\,H_5 \\ \hline
11\,\dot{H} & = & \quad H_{11} \qquad O_{11}.
\end{array}
$$

Nach dieser Annahme berechnet, müsste man erhalten:

19,72	$\ddot{C}$
16,14	$\ddot{N}$
35,13	$\dot{C}$
5,02	N
6,25	CH
17,74	$\dot{H}$
100,00,	

oder aus 1 Gramm Baumwolle:

$\ddot{C}$	99,8	Cb.C.
$\ddot{N}$	119,6	„
$\dot{C}$	278,0	„
N	39,6	„
CH	49,0	„
	586,0	Cb.C.,

welche Menge mit der oben angeführten gefundenen sehr nahe übereinstimmt.

In Volumenprocenten ausgedrückt, würde diess geben:

17,03	Kohlensäure,
20,41	Stickoxydgas,
47,45	Kohlenoxyd,
6,75	Stickgas,
8,36	Kohlenwasserstoff
100,00.	

Bei der Explosion wird ausser diesen Gasen noch der beim Verbrennen entstehende Wasserdampf wirken.

LXV.

Ueber Pyroxylin (Schiessbaumwolle).

Von

Dr. P. J. van Kerckhoff und **Fr. Reuter.**

(Mit Abbildungen auf Tab. I.)

Die vorliegende Arbeit bildet den ersten Theil einer chemischen Untersuchung des neuen Products, welches durch Einwirkung von höchst concentrirter Salpetersäure auf Pflanzenfaser erhalten und bis jetzt unter dem Namen *Schiessbaumwolle* bezeichnet wird. Diese Arbeit wurde zu einer Zeit angefangen, wo noch keine Analysen dieses Körpers veröffentlicht waren, und wurde nachher, eben weil die Zahlen, durch mehrere Chemiker erhalten, unter einander und auch mit den unserigen so grosse Verschiedenheiten zeigten, mit Beobachtung mehrerer Vorsichtsmaassregeln fortgesetzt.

Es scheint uns zweckmässig, ehe wir zur Beschreibung der von uns befolgten Methode der Elementar-Analyse schreiten, einige Bemerkungen über die Reinheit der Schiessbaumwolle und das beim Trocknen in's Auge zu fassende Verfahren vorausgehen zu lassen.

Jedesmal, wenn eine neue Quantität des Präparats dargestellt werden sollte, wurde dazu gekratzte Baumwolle genommen und diese während mehrerer Stunden mit einer nicht zu starken Auflösung von kohlensaurem Natron im Sieden erhalten; dann wurde sie öfters ausgewaschen, mit sehr verdünnter Salzsäure gespült

und auf's Neue ausgewaschen, bis die letzten Spuren der Säure verschwunden waren. Nach dem Trocknen, was bei einer ungefähr die Siedehitze des Wassers erreichenden Temperatur geschah, wurde sie mit reiner Hand ausgezupft, wieder, doch etwas schärfer, getrocknet und sodann kürzere oder längere Zeit, jedoch immer wenigstens 3 Minuten, in einer Mischung aus gleichen Theilen höchst concentrirter Salpetersäure und gewöhnlicher Schwefelsäure liegen gelassen. — Von der überflüssigen Säure befreit, wurde das Auswaschen zuerst mit Regenwasser, nachher mit destillirtem Wasser bis zur gänzlichen Entfernung der Säuren fortgesetzt.

Das Kochen der Baumwolle mit kohlensaurem Natron ist um so nothwendiger, als derselben immer einige Fetttheile anhängen, welche der gleichmässigen Benetzung durch das Gemisch der Säuren widerstehen. — Eben so wichtig ist es auch, das Trocknen der gereinigten Baumwolle bei nicht zu hoher Temperatur vorzunehmen, da bekanntlich die Cellulose sich schon bei 150° zu bräunen anfängt und dadurch ein Product erhalten wird, welches natürlicherweise einen zu hohen Gehalt an Kohlenstoff liefern würde. Andererseits kann auf das vollkommene Auswaschen nicht zu viel Mühe verwendet werden, da, wie wir später erfahren werden, die anhängende Säure eine modificirte Substanz hervorbringt.

Nach allen unseren Erfahrungen liegt aber das Hauptmoment, aus welchem sich die von verschiedenen Experimentatoren erhaltene, so sehr abweichende Zusammensetzung, so wie auch die äusserst abwechselnde dynamische Wirkung ganz einfach erklären lassen, in der Art und Weise, wie das feuchte Präparat getrocknet wird. — Dass bei einer Temperatur von 100° C. eine gänzliche Zersetzung stattfindet, beweisen unsere später zu erwähnenden Beobachtungen; aber auch schon unterhalb dieser Temperatur findet eine langsame Zersetzung statt, die gerade durch die Feuchtigkeit, welche ausgetrieben werden soll, befördert wird. — Sogar wenn das Trocknen, selbst bei weit niedrigeren Temperaturgraden, langsam geschieht, ist man der Gefahr ausgesetzt, eine veränderte Substanz zu analysiren. Das einzige Mittel, um die Schiessbaumwolle oder Pyroxylin (wir wollen diesen schon von Pelouze vorgeschlagenen Namen beibehalten) ohne Zersetzung zu trocknen, ist die Anwendung des trocknen luftleeren Raumes bei gewöhnlicher Temperatur; bei den verschiedenen Bereitungen haben wir nie 15° C. überschritten. — Bevor man jedoch die Sub-

stanz in den luftleeren Raum bringt, kann man dieselbe zweckmässig zwischen Filtrirpapier auspressen. — Uebrigens geht das Trocknen ziemlich rasch, da das Präparat sehr wenig hygroskopisch ist, welche Eigenschaft mit der so leicht wahrnehmbaren Entwickelung von Elektricität beim Reiben im Einklange steht.

Die ausserordentliche Heftigkeit der Explosion des Pyroxylins und die Leichtigkeit, womit die Entzündung sich fortpflanzt, liessen uns nicht erwarten, dass die Zusammensetzung nach der gewöhnlichen Art der organischen Elementar-Analyse ausgemittelt werden könnte. Diese Schwierigkeiten vermehrten sich durch die schon bei geringer Temperaturerhöhung eintretende theilweise Zersetzung, wodurch es wohl nicht möglich war, die in dem anzuwendenden Kupferoxyd festhaftende Feuchtigkeit bei erhöhter Temperatur auszutreiben. — Jede Schwierigkeit schien aber vermieden werden zu können, wenn es gelang, sehr kleine Portionen der Substanz jedesmal und öfters nach einander in Berührung mit Kupferoxyd explodiren zu lassen und die Producte der Verbrennung, nach gehöriger Entfernung von etwa gebildetem Stickstoffoxyd, durch Wägung zu bestimmen. Schon gleich anfangs waren wir der vor 40 Jahren von Thénard und Gay-Lussac befolgten Methode der Elementar-Analyse eingedenk, und es schien uns, dass bei gehörig beobachteten Vorsichtsmaassregeln, wenn auch nicht die ganze Methode, doch wenigstens ein Theil des erwähnten Apparats den Anforderungen entsprechen würde. — Nach mehreren kleinen, doch nicht wesentlichen Abänderungen sind wir beim Gebrauch der Apparate stehen geblieben, welche durch Fig. 1 und 2 vorgestellt sind, von denen uns der erste zur Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung, der zweite zur Stickstoff-Bestimmung gedient hat.

Fig. 1 *ABCD* ist eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche denselben Durchmesser hat wie die gewöhnlichen Röhren zur organischen Analyse und sich in einem analogen Ofen befindet. — Der Schenkel *AB* steht vertical und trägt oben eine mit dem Glas fest verkittete messingene Hülse, welche den Hahn *K* umfasst. Dieser letztere ist nicht durchbohrt, sondern blos an einer Seite so weit ausgehöhlt, dass ein Kügelchen fest zusammengerolltes Pyroxylin von ungefähr 6 oder 8 Milligrm. darin frei liegen kann. — Dieselbe messingene Hülse ist auch noch seitwärts durchbohrt und in dieser Oeffnung die dünne gläserne Röhre *L*

eingekittet, mit welcher durch einen Kautschukring die Glasröhre *M* verbunden werden kann; diese letztere ist zur Hälfte mit angefeuchteten Stückchen Kalihydrat und zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllt.

Der horizontale Theil der Glasröhre *ABCD*, der ungefähr 1 Meter lang ist, enthält von *B* bis *C* ein Gemenge von pulverförmigem und grobkörnigem Kupferoxyd und von *C* bis *D* zuvor oxydirte und dann wieder desoxydirte Kupferdrehspäne.

E ist eine gewöhnliche Chlorcalciumröhre, mit der Verbrennungsröhre durch einen Kork und mit dem Kali-Apparat durch eine Kautschukröhre verbunden. — Dieser Kali-Apparat besteht aus zwei fest verbundenen Glasröhren *F* und *G* von der Form, wie die Fig. 1 angiebt und wie sie die Fig. 3 im grössern Maassstabe darstellt. Er ersetzt bei diesen Analysen den Liebig'schen Apparat, der, wegen der jedesmal eintretenden kleinen Explosion, nicht, ohne der Gefahr ausgesetzt zu sein, durch's plötzliche Aufsteigen der Flüssigkeit und durch's Spritzen einen Verlust zu erleiden, gebraucht werden kann. — Allerdings wäre es vorzuziehen, einen leichtern, aus einem Stück geblasenen Apparat zu gebrauchen, doch hat sich unsere Vorrichtung, der grossen, dem ausströmenden Gas ausgesetzten Oberfläche wegen, durch die übereinstimmenden Zahlenresultate als genügend bewährt. Es wird nämlich bei jeder Explosion die Kalilauge der Röhre *F* (s. Fig. 3) in den aufrecht stehenden Schenkel aufwärts getrieben, bis zur Mündung der Röhre *G*, welche in diesen Schenkel eintaucht; denn die höher sich befindende Luft erlaubt, da der Kork oben luftdicht schliesst, kein weiteres Aufsteigen in diesem Schenkel, und ein Theil der Lauge steigt also in den engen Theil der Röhre *G*. Beinahe gleichzeitig geht nun eine Blase unten in der Röhre *F* durch, die Lauge fällt herunter und schliesst von Neuem den Durchgang, während die in die enge Röhre *G* aufgetriebene Flüssigkeit heruntertröpfelt. Gleichzeitig mit der Luftblase in *F* ist auch eine in *G* durch die da anwesende Lauge getrieben worden, wo sie dann noch weiter durch die befeuchteten und auf ein Drahtnetz gestützten Stückchen Kalihydrat circuliren muss. — Von da aus tritt endlich die Luft in die mit Stücken trockenen Kalihydrats gefüllte Röhre *H*, welche gegen die atmosphärische Feuchtigkeit durch die Chlorcalciumröhre *I* geschützt ist.

Fig. 2. Auch hier ist *ABCD* wieder die auf nämliche Art vorgerichtete Verbrennungsröhre, die am Ende *D* durch einen

Kork mit dem Röhrchen *E* und ferner mit der längern Röhre *F* in Verbindung steht, welche letztere unter die in Cubikcentimeter eingetheilte Glocke *G* taucht. Das Seitenröhrchen *L* hat durch die zur grössern Beweglichkeit angebrachte Röhre *R* mit der Blase *T* Gemeinschaft, und diese, welche zwei Hähne *S* und *U* hat, ihrerseits mit der Gasentwickelungsflasche *V*. Durch die conische Röhre *W* lässt sich leichter Säure zuschütten und mit geringerer Gefahr Luft hineintreiben, als durch die gewöhnlichen, meistens capillaren Trichterröhren.

Auf der messingenen Hülse ist ein hölzerner cylindrischer und durchbohrter Aufsatz *N* befestigt, in dessen unterem Theile eine von aussen kommende und bis zum Innern führende Glasröhre *O* angebracht ist, die das in *Q* entwickelte und in der Chlorcalciumröhre *P* getrocknete Gas in die Höhlung oberhalb des Hahns *K* leitet.

Wenn zur Kohlen- und Wasserstoff-Bestimmung geschritten werden soll, wird zuerst der wie Fig. 1 eingerichtete Apparat bei *I* mit einem Aspirator verbunden und, während die Verbrennungsröhre von *A* bis *C* im Glühen und von *C* bis *D* bei einer 100° nahe stehenden Temperatur erhalten wird, ein Strom kohlensäurefreier und trockner Luft durchgeführt. Da ein Gleiches nach Ablauf der Analyse stattfindet, so hat man den Vortheil, den Apparat vor und nach derselben genau in die nämlichen Umstände zu versetzen. Sodann wird die Röhre *L* mit dem Löthrohr zugeschmolzen, der Kork bei *D* ausgezogen und während des Wägens mit einem andern verschlossen; die Röhre *E*, welche natürlicherweise alle Feuchtigkeit des Kupferoxyds und des metallischen Kupfers angenommen hat, gewechselt und das Gewicht der Röhre *E*, so wie das Gesammtgewicht der Apparate *F*, *G* und *H* bestimmt. Nach der gewöhnlichen Methode wird Alles auf's Neue mit der Verbrennungsröhre verbunden.

Um die Substanz hineinbringen zu können, ist es nothwendig, sie mit reinlicher Hand zu Kügelchen zu rollen, was sehr leicht und ohne die geringste Verunreinigung geschehen kann. Nach dieser Operation bleiben die Kügelchen noch einen Tag lang im trocknen luftleeren Raume liegen. — Man kann sich leicht überzeugen, dass die in einer kleinen Glasröhre abgewogenen Kügelchen, auch während ein paar Stunden der gewöhnlichen Luft ausgesetzt, keine bestimmbare Quantität Feuchtigkeit anziehen,

weshalb es also kein Uebelstand ist, solche während des Verlaufes der Analyse mit einer Pincette aus der Röhre einzeln herauszunehmen und nachher das Röhrchen zu tariren.

Der Verlauf der Analyse ist sehr einfach. Sobald ein Kügelchen in die Höhlung des Hahns gebracht worden, wird dieser gedreht, das Kügelchen fällt herunter, explodirt und die entwickelten Gasarten streichen durch das glühende Kupferoxyd und das jetzt auch zum Glühen gebrachte metallische Kupfer. Nach ungefähr 2 bis 3 Minuten wird, nachdem der Hahn zurückgedreht worden, ein neues hineingebracht, während welcher Zeit die entwickelten Gase, wenn sie noch nicht ganz oxydirt sein sollten, genugsame Zeit haben, durch's Kupferoxyd und durch's metallische Kupfer zerlegt zu werden, zu welchem Zweck dann auch sicherheitshalber der Verbrennungsröhre eine so grosse Länge gegeben worden.

Wiewohl es die Schranken dieses Artikels überschreiten würde, auf alle und jede Einzelnheiten dieser Operation aufmerksam zu machen, so ist es doch nicht überflüssig, zwei zum guten Gelingen nothwendige Umstände hervorzuheben. Erstens muss die Biegung *B* der Verbrennungsröhre, worin die Kügelchen herunterfallen, stark erhitzt werden, weil bei der Explosion oft kleine, noch unzersetzte Partikelchen fortgeschleudert werden, welche, wenn diess in einem heissen Raume geschieht, sogleich mit explodiren, die aber, eine weniger heisse Stelle treffend, sich langsam zersetzen und verkohlen. Die bei der Explosion hervorgebrachte Stickstoffverbindung übt nämlich auf die vollkommen reine Substanz einen zersetzenden Einfluss aus. Zwar würde am Ende dieser Umstand auf das Resultat der Analyse keinen Einfluss ausüben, aber alsdann wäre man nachher genöthigt, beim Durchleiten des Luftstromes die Röhre oberhalb der Stelle *B* zu glühen. Zweitens ist darauf Acht zu geben, dass der verticale Theil *AB* der Verbrennungsröhre, besonders dessen obere Hälfte, gehörig kalt erhalten werde, damit der hervorgebrachte Wasserdampf nicht als solcher im obern Theile existire, sondern niedergeschlagen werde. Beim nachherigen Durchleiten von reiner Luft wird dagegen der Theil *AB* zur leichtern Verflüchtigung des Wassers gelinde erwärmt.

Nachdem nun alle Substanz eingetragen, wird die geschmolzene Spitze der Röhre *L* abgekneipt und die Röhre *M* auf's Neue

befestigt; das Gleiche geschieht mit dem Aspirator, durch welchen man langsam ein Volumen Luft durchsaugen lässt, welches den Inhalt des ganzen Apparates weit übertrifft.

Beim ersten Anblick will es scheinen, als könnte eine Fehlerquelle im Apparate bestehen, denn beim jedesmaligen Drehen des Hahns wird eine gewisse Quantität äussere Luft in die Verbrennungsröhre geführt und eine entsprechende Quantität der darin befindlichen Gasarten daraus entfernt. — Bei genauer Ueberlegung jedoch wird es schon deutlich, dass diese Fehlerquellen innerhalb so enger Grenzen eingeschlossen sind, dass keine erhebliche Differenz daraus hervorgehen kann. Denn da den Apparat zuvor mit Luft gefüllt war und durch die während der Operation verschlossene Röhre *L* kein Gas entweichen kann, so muss die in dem obern Theil bei *A* befindliche Luft bei jeder Explosion als Feder agiren und sich nur sehr wenig mit den neugebildeten Gasen mischen. — Es war aber doch nothwendig, durch einen besondern Versuch auszumitteln, in wie weit dieser Uebelstand Einfluss auf die Resultate haben könnte. Dazu ward eine Analyse in der Art gemacht, dass die beiden Röhren *L* und *M* in Verbindung blieben und an *M* eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Blase befestigt ward. Während des Einbringens jedes Kügelchens blieb ein zwischen der Blase und der Röhre *M* befindlicher Hahn geschlossen, der einige Augenblicke nach der Explosion so weit gelüftet wurde, dass eine kleine Quantität der in der Blase comprimirten Luft ausströmte, wonach er wieder geschlossen und unmittelbar darauf der Hahn *K* zurückgedreht ward, auf welche Weise keine andere Gasart aus der Verbrennungsröhre fortgeschafft werden konnte. — Die Resultate dieser Analyse Nro. 5 stimmen ganz mit den übrigen Zahlen überein.

Zur Bestimmung des Stickstoffs haben wir, jedoch mit den nöthigen Modificationen, die Methode Dumas's angewandt. — Aus weissem Marmor, ausgekochtem Wasser und Salzsäure wurde in der Flasche *V* Kohlensäuregas entwickelt, zu wiederholten Malen die Blase *T* damit gefüllt und wieder entleert und dann die letztere mittelst der Röhre *R* mit dem Apparat in Verbindung gesetzt. — Das Durchströmen der Kohlensäure wurde nun längere Zeit fortgesetzt und zugleich die Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach zum Glühen erhitzt. — Auf diese Weise ist es aber nicht möglich, ein absolut reines Kohlensäuregas zu bekommen,

selbst nach stundenlanger Durchführung des Gases bleibt immer noch ein sehr geringer, durch Kali nicht absorbirter Rückstand, der jedesmal ausgemittelt wurde. — Durch einen besondern Versuch wurde diese Quantität für ein gegebenes Volumen Kohlensäure bestimmt und konnte also in Rechnung gezogen werden. Noch neuerdings hat Hr. Melchens diesen Umstand eben so bei der gewöhnlichen Dumas'schen Methode bemerkt.

Nachdem nun die Hähne *U* und *S* geschlossen und die Röhre *F* unter der mit Quecksilber gefüllten Glocke in die Quecksilberwanne gebracht worden, lässt man in diese Glocke eine überflüssige Quantität Kalilauge aufsteigen und schreitet dann zum Einbringen der Kügelchen der explosiven Substanz. Es würde aber hierbei eine bedeutende Fehlerquelle bestehen, wenn beim Drehen des Hahns *K* entweder atmosphärische Luft in den Apparat dringen oder etwa Stickstoff aus demselben entweichen könnte. — Um diesem vorzubeugen, mündet eben so, wie unterhalb des Hahns die Röhre *L*, so auch oberhalb desselben die Röhre *O* aus, durch welche aus der Flasche und durch die Chlorcalciumröhre *P* ein so constanter Strom trocknes Kohlensäuregas in dem Canal des Cylinders *N* ausströmt, dass ein darüber gehaltener entzündeter Holzspan gleich ausgelöscht wird. Jedes Kügelchen bleibt eine Zeit lang in diesem mit Kohlensäure gefüllten Raume, weshalb beim Hineinbringen desselben keine atmosphärische Luft in die Verbrennungsröhre dringen kann. Bevor nun der Hahn *K* zurückgedreht wird, lüftet man, indem die Blase *T* comprimirt wird, den Hahn *S* und eine neue Quantität Kohlensäure dringt unter den Hahn *K*, der alsdann ohne Gefahr in seine vorige Lage gebracht werden kann. — Beim Explodiren jedes Kügelchens steigt eine Gasblase in die Glocke *G*. Nachdem alle Substanz auf diese Weise hineingebracht ist, spült man das noch im Apparat zurückgebliebene Gas durch einen neuen Strom Kohlensäure bis in die Glocke fort. Die Beobachtung des so erhaltenen Gases geschieht nach bekannter Art. Was seine Reinheit betrifft, genügt es, zu sagen, dass wir weder Kohlenoxyd, noch eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs darin angetroffen haben.

Es könnte dieser Methode noch der Vorwurf gemacht werden, dass die in den Kügelchen enthaltene Luft nicht genugsam durch Kohlensäure ausgetrieben sei und dadurch eine zu hohe Zahl erhalten werde. Man liess deshalb bei der Analyse Nro. 10

nach dem Trocknen im luftleeren Raume keine atmosphärische Luft, sondern trockne Kohlensäure unter die Luftpumpe treten; dann ward das die Kügelchen enthaltende Röhrchen bedeckt und gewogen und dasselbe nachher gleichfalls, mit Kohlensäure gefüllt, tarirt. Auch diese Vergewisserung ist vollkommen befriedigend.

Wir hielten dafür, unsere Methode ausführlich auseinander setzen zu müssen, weil eben die Zahlenresultate ganz davon abhängig sind. Wir wollen jetzt zu letzteren schreiten, bemerken nur noch, dass wir bei Berechnung derselben die Atomgewichte C = 75, H = 12,5 und N = 175 zu Grunde gelegt haben und dass die analysirte Schiessbaumwolle von verschiedenen Präparationen herrührte.

I. 0,4238 Grm., bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,3868 Grm. Kohlensäure und 0,0990 Grm. Wasser;
II. 0,7897 Grm. gaben 0,7120 Kohlensäure und 0,1836 Wasser;
III. 0,9203 Grm. gaben 0,8396 Kohlensäure und 0,2097 Wasser;
IV. 0,6270 Grm. gaben 0,5756 Kohlensäure und 0,1440 Wasser;
V. 0,5945 Grm. gaben 0,5375 Kohlensäure und 0,1332 Wasser;
VI. 0,4259 Grm. gaben nach gehöriger Correction 46,5 Cubik-Centimeter Stickstoff;
VII. 0,4332 Grm. gaben eben so 49 Cb.C. Stickstoff;
VIII. 0,3597 Grm. gaben eben so 39,8 Cb.C. Stickstoff;
IX. 0,4608 Grm. gaben eben so 52,1 Cb.C. Stickstoff;
X. 0,3977 Grm. gaben eben so 44,9 Cb.C. Stickstoff,

woraus hervorgeht nach:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	24,87	24,59	24,88	25,03	24,66
Wasserstoff	2,59	2,58	2,53	2,50	2,49
Stickstoff	„	„	„	„	„

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Kohlenstoff	„	„	„	„	„
Wasserstoff	„	„	„	„	„
Stickstoff	13,84	14,34	14,03	14,33	14,31.

Das mittlere Resultat findet sich:

Kohlenstoff	24,81
Wasserstoff	2,54
Stickstoff	14,17
Sauerstoff	58,48.

Hiermit stimmt allerdings sehr nahe überein die Formel:

C_{12}	24,91
H_7	2,42
N_2	14,53
O_{21}	58,14,

welche wir auch ohne Bedenken als die wahre Zusammensetzung des Körpers ausdrückend annehmen würden, wenn sie auf eine einfache Art dessen Bildung erklärte. Diess ist aber keineswegs der Fall, da sie zu der Erklärung der Umsetzung der Cellulose entweder Sauerstoff zu wenig oder Wasserstoff zu viel enthält.

Es giebt aber eine andere Formel, welche, mit dem Resultat der Analysen wohl übereinstimmend, zu gleicher Zeit eine ganz einfache Darstellung der Bildung des Körpers gewährt. Es ist diese: $C_{24}\,H_{13}\,N_6\,O_{43}$; sie giebt nämlich:

Kohlenstoff	24,62
Wasserstoff	2,22
Stickstoff	14,36
Sauerstoff	58,80.

Die Differenzen mit den oben gefundenen Zahlen sind von der Art, dass sie bei der Schwierigkeit der Analyse wohl nicht zu gross scheinen dürften.

Es sei nun, dass man mit Payen die Formel der Cellulose $= C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$, oder dass man sie mit Mulder $= C_{24}\,H_{21}\,O_{21}$ annehme: die Umsetzung derselben in Pyroxylin erklärt sich ganz einfach durch einen Verlust von Wasser und Bindung der Elemente von Salpetersäure, denn:

$$2\,(C_{12}\,H_{10}\,O_{10}) + 6\,(HO,\,NO_5) = C_{24}\,H_{13}\,N_6\,O_{43} + 13\,HO$$

oder:

$$C_{24}\,H_{21}\,O_{21} + 6\,(HO,\,NO_5) = C_{24}\,H_{13}\,N_6\,O_{43} + 14\,HO,$$

welche Gleichung, sobald man von Substitution des Wasserstoffs durch Untersalpetersäure ausgehen wollte, folgende Form annehmen würde:

$$C_{24}\,H_{21}\,O_{21} - 2\,HO - 6\,H + 6\,NO_4 = C_{24}\left\{\begin{matrix}H_{13}\\6\,NO_4\end{matrix}\right\}O_{19}.$$

Die vorletzte Formel giebt für die Vermehrung des Gewichts, welche die Cellulose durch Umsetzung in Pyroxylin erleiden würde, 75,19 p. C., was mit den von Hrn. Pelouze erhaltenen Zahlen genau übereinkommt und sich von dem, was wir bei einer solchen Bestimmung erhielten, nicht weiter entfernt, als bei solchen Experimenten meistens geschieht. — Wir bekamen nämlich von 1,3570 Grm. gereinigter Baumwolle, welche über Schwefelsäure,

jedoch ohne Anwendung des luftleeren Raumes, während mehrerer Tage getrocknet worden war, 2,3908 Grm. Schiessbaumwolle, die während 10 Tagen gleichfalls über Schwefelsäure geblieben war, was 76,18 p. C. ausmacht.

Wir haben vorher bemerkt, dass das zu obigen Analysen verwendete Pyroxylin bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume getrocknet wurde. Diese Trocknungsweise ist aber erst dann von uns befolgt worden, als wir vergebens gesucht hatten, mit einer über 100° C. getrockneten Substanz constante Resultate zu bekommen. Es konnte nämlich anfangs natürlich bedünken, dass man bei 105° bis 110° leicht und rasch jede Spur Feuchtigkeit austreiben würde, was dann auch wohl, aber nicht ohne theilweise Zersetzung, geschieht. Da es uns nun im Verlaufe dieser Bemühungen begegnete, dass wir einmal beim Trocknen bei 105° einen schwachen Geruch von salpetriger Säure bemerkten, obgleich die Substanz gehörig ausgewaschen worden war, so wurde es deutlich, dass bei einer solchen Temperatur eine mehr oder weniger vollständige Zersetzung vorging, seit welcher Zeit nur im luftleeren Raume getrocknet wurde, wovon die Folge war, dass wir die oben mitgetheilten Resultate erhielten. — Zugleich wurde nun zur Untersuchung des Gewichtsverlustes geschritten (ein Gegenstand, auf den wir nachher zurückkommen), so wie auch beim Trocknen im luftleeren Raume darauf Acht gegeben wurde, dass die Substanz, bis sie keinen Verlust mehr gab, darin verblieb.

Als Belege zu der Veränderung, welche das Pyroxylin erfährt, wenn es, schon lufttrocken, einer Temperatur zwischen 105° und 115° ausgesetzt wird, können folgende numerische Daten gelten.

I. 0,5034 Grm. gaben 0,4830 Kohlensäure;
II. 0,4802 Grm. gaben 0,4567 Kohlensäure;
III. 0,5637 Grm. gaben 0,5474 Kohlensäure;
IV. 0,3943 Grm., nur kurze Zeit bei 105° erhalten, gaben 0,3577 Kohlensäure;
V. 0,4643 Grm. gaben 0,4282 Kohlensäure;
VI. 0,5160 Grm. gaben 0,4893 Kohlensäure;
VII. 0,3765 Grm. (Beobachtung von salpetrigsauren Dämpfen) gaben 0,3758 Kohlensäure.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	26,17	25,94	26,48	24,74	25,15	25,86	27,22.

In Betreff des Wasserstoffs zeigen mehrere unserer früheren Analysen, dass nicht blos das dem luftleeren Raume ausgestellte, sondern schon das vollkommen lufttrockene Pyroxylin keine erhebliche Quantität Feuchtigkeit mehr enthält, während dagegen das nicht ganz lufttrockene bei der Zersetzung in höherer Temperatur einen Gewinn an Wasserstoff erfährt, welches sonderbare Verhalten noch klarer aus dem Folgenden hervorgeht. — Es gaben nämlich:

I. 0,2772 Grm. Substanz 0,0615 Wasser;
II. 0,4085 Grm. Substanz 0,0930 Wasser;
III. 0,2877 Grm. Substanz 0,0720 Wasser;
IV. 0,6060 Grm. Substanz 0,1277 Wasser;
V. 0,4643 Grm. Substanz 0,1066 Wasser;
VI. 0,5160 Grm. Substanz 0,1209 Wasser;
VII. 0,3765 Grm. Substanz (Beobachtung von sauren Dämpfen) 0,0949 Wasser, woraus:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Wasserstoff	2,46	2,53	2,78	2,34	2,55	2,60	2,80.

Wenn wir nun die von uns erhaltenen Resultate mit den bis jetzt bekannt gewordenen anderer Chemiker vergleichen, so meinen wir, wenigstens zum Theil, die bedeutenden Differenzen erklären zu können, welche sich darin vorfinden.

Die erste Nachricht einer Analyse der Schiessbaumwolle rührt von Hrn. Pettenkofer in München her und befindet sich in einer Nummer der „Allgemeinen Zeitung" vom Monat December. Er theilt nachher im „Polytechnischen Journal" CII, 445 das Verfahren mit, welches er befolgt, ohne jedoch den Temperaturgrad, bei welchem er trocknete, anzugeben. Wie er zu einem so niedrigen Gehalte an Stickstoff (4,52 p. C.) hat kommen können, ist uns unbegreiflich, denn, obgleich durch Zersetzung der Schiessbaumwolle ein Körper erhalten wird, der wirklich nur $6\frac{1}{2}$ p. C. Stickstoff enthält, so würde er, wenn er die Zersetzung so weit getrieben hätte, einen weit höhern Kohlen- und Wasserstoffgehalt haben finden müssen. Dass übrigens die von ihm analysirte Substanz bei höherer Temperatur einen Anfang von Zersetzung erlitten hatte, wird aus den von ihm angegebenen 26,26 Kohlenstoff und 2,75 Wasserstoff wahrscheinlich.

Die von Hrn. Péligot *(Compt. rend. XXIII,* 1085*)* nach sehr auseinander stehendem numerischen Werthe berechnete For-

mel ($C_{12}H_9N_2O_{24}$) kann nicht zulässiger sein als die Methode, nach welcher er arbeitete; diese letztere enthält aber so viele Fehlerquellen, dass sie selbst bei grosser praktischer Geschicklichkeit als unanwendbar angesehen werden darf. Obgleich er nun bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume trocknete, bekam er doch offenbar unrichtige Resultate, nämlich 22,3 bis 23,2 p. C. Kohlenstoff und 25,5 bis 26,4 p. C. Wasser. Stickstoff wurde von ihm gar nicht bestimmt, doch soll dieser der Rechnung nach 13,3 p. C. betragen.

Im ersten Stück des „Polytechnischen Centralblattes für 1847" findet sich die Anzeige, dass die HHrn. Schmidt und Hecker in Chemnitz bei einer Analyse der Schiessbaumwolle zu der Formel $C_{24}H_{15}N_5O_{40}$ gelangt sind*), indess wird nichts Näheres über die von ihnen angewandte Methode und Temperatur des Trocknens angegeben. Diese Formel fordert:

Kohlenstoff	26,23
Wasserstoff	2,73
Stickstoff	12,75
Sauerstoff	58,29.

Die drei ersten Zahlen scheinen zu zeigen, dass mit einer modificirten Substanz gearbeitet wurde.

Hr. Pelouze hat in der Sitzung der Pariser Academie vom 4. Januar die Ergebnisse mitgetheilt, welche er bei der Analyse des Pyroxylins erhalten hat; sie führen zur Formel $C_{24}H_{17}N_5O_{42}$, welche fordert:

Kohlenstoff	25,39
Wasserstoff	3,00
Stickstoff	12,34
Sauerstoff	59,27,

und würden bei der bekannten Genauigkeit dieses Chemikers eine grosse Wahrscheinlichkeit für sich haben, wenn es nicht zwei Umstände gäbe, woraus man den höhern Kohlenstoff- und geringern Stickstoffgehalt ableiten kann. Er hat nämlich die Substanz nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern zwischen 40° und 55° getrocknet, und hat sich, um dieselbe in Pulverform zu bekommen, des Essigäthers bedient; es ist also leicht möglich, dass entweder, wenn die Temperatur nach dieser Operation nicht über 74° getrieben wurde, ein geringer Theil dieses Aethers an der Substanz haften blieb, oder dass, um diesen ganz zu vertreiben, der Hitze-

*) S. den vorhergehenden Aufsatz. D. Red.

grad auf die Schiessbaumwolle schon zersetzend einwirkte. Der letztere Fall wird desto wahrscheinlicher, als wir nachher sehen werden, dass beim raschen Trocknen von feuchter Schiessbaumwolle sie sich mit einem Theil Wasser zersetzt und der Wasserstoff, für den wir so constante Resultate (2,50 und 2,59 p. C.) bekommen haben, dadurch bedeutend erhöht wird.

Wir finden im „Polytechnischen Journal“ (erstes Januarheft) eine Formel von Hrn. Prof. Dr. Fehling, welche schon wieder von allen vorigen verschieden ist und nach welcher die Substanz $C_{12} H_{10} O_{10} + 2 NO_5$ sein, das ist, in 100 Theilen enthalten soll:

Kohlenstoff	26,67
Wasserstoff	3,70
Stickstoff	10,37
Sauerstoff	59,26.

Endlich ist uns noch aus dem „Pharmaceutischen Centralblatt“ eine Berechnung von Analysen der HHrn. Schönbein und Böttger bekannt geworden, nach welcher ihre Substanz 28,1 Kohlenstoff, 3,1 Wasserstoff, 14,5 Stickstoff und 54,3 Sauerstoff enthalten soll, welche Zahlen nur mit der Formel $C_{24} H_{16} N_5 O_{35}$ in Einklang zu bringen sind; nach dieser wären

28,23	Kohlenstoff,
3,14	Wasserstoff,
13,73	Stickstoff,
54,90	Sauerstoff

darin enthalten.

So viele und so verschiedene Resultate liessen es desto mehr erwünscht sein, für die zu bestimmende Formel eine Controle zu besitzen, und schien uns dazu die Zersetzung, welche die Schiessbaumwolle bei 100° erleidet, ganz besonders geeignet. Obgleich wir es nun noch nicht dahin gebracht haben, diese Zersetzung in allen ihren Phasen gehörig zu durchgründen, so sind wir doch schon dabei auf so interessante Erscheinungen gestossen, dass das bereits Erhaltene zur Erklärung und zur Bestätigung unserer Formel dienen kann.

Wenn man im luftleeren Raume vollkommen getrocknetes Pyroxylin einer constanten Temperatur von 100° aussetzt, so findet zwar eine Zersetzung statt, aber nur sehr langsam, und es sind während mehreren Stunden nur schwache Dämpfe einer Sauerstoffverbindung des Stickstoffs bemerkbar; der Verlust wächst langsam, allein fortwährend und um so weniger, als die Feuchtigkeit weniger Zutritt hat. — Von vielen Versuchen wollen wir

nur einen hervorheben, wobei das Probirröhrchen, in welchem sich die Substanz befand, durch einen mit einer Capillarröhre versehenen Kork verschlossen war.

0,5109 Grm. hatten verloren:

Nach 2 Stunden				4,8 p. C.
„	abermals	$2\frac{1}{2}$	Stunden	11,0 „
„	„	1	„	13,5 „
„	„	1	„	14,2 „
„	„	1	„	17,2 „
„	„	1	„	18,2 „
„	„	3	„	19,9 „
„	„	1	„	20,9 „

Wendet man Pyroxylin an, welches nicht vollständig im luftleeren Raume ausgetrocknet war, und erhitzt man dieses allmählig, so findet schon unter 100° eine partielle Zersetzung statt, welche sich dann aber, wenn einmal vor 100° alle Feuchtigkeit ausgetrieben ist, bei dieser letztern Temperatur nur höchst langsam fortsetzte.

Ganz anders verhält es sich, wenn die trockene Substanz durch Dampf von nicht zu hoher Temperatur angefeuchtet, dann auf einmal in's Wasserbad gebracht und ohne Verschluss mit der feuchten Luft in Berührung gelassen wird. Man beobachtet alsdann deutlich zwei Perioden von Zersetzung: eine erste, während welcher sich salpetersaure Dämpfe, einmal in geringer, ein anderes Mal wieder in bedeutender Menge, entwickeln, und eine zweite, welche eine Entwickelung von Untersalpetersäure, an ihrer intensiven Färbung auch da kennbar, wo die atmosphärische Luft keinen Zutritt hat, darbietet. — Wie viel Mühe wir auch angewendet haben, eine solche Zersetzung nach Verlangen zu leiten, so ist uns dieses doch nicht geglückt. Meistens füllt sich auf einmal die Röhre, in welcher die Substanz befindlich, mit braunrothem Gas, was einige Zeit fortdauert, um dann fast eben so plötzlich aufzuhören. Dieser Zeitpunct des Aufhörens aller Färbung ist stets von uns gewählt worden, um die Substanz aus dem Wasserbade herauszunehmen und im luftleeren Raume zum Trocknen zu bringen. — Geht die Entwickelung der untersalpetersauren Dämpfe zu rasch vorwärts, so ist man genöthigt, die Glasröhre mit der Substanz einige Augenblicke aus dem Wasserbade herauszunehmen, da es sonst leicht geschieht, dass auf einmal ein Verpuffen stattfindet, welches je nach der längern oder kürzern Zeit, in der

die Substanz in der Zersetzung begriffen, stärker oder geringer ist und mehr oder weniger kohligen Rückstand hinterlässt.

Andere Dämpfe als die von Salpetersäure und Untersalpetersäure und möglicherweise Sauerstoff, werden nicht entwickelt; auf Kohlensäure, Kohlenwasserstoffarten und Cyan haben wir vergebens geprüft.

Der Verlust, den bei einer solchen Zersetzung das Pyroxylin erleidet, ist je nach der Art der Zersetzung verschieden. — Wenn, wie es bei allen unseren Versuchen, deren Product zur Analyse verwendet worden, der Fall war, die Zersetzung bis zum Verschwinden der gefärbten Dämpfe fortgesetzt wird, so erhält man Zahlen, welche von 24,2 bis zu 29,3 p. C. wechseln. Diese Verschiedenheit findet, wenn wir uns nicht irren, eine Erklärung in dem früher Bemerkten wegen Anwesenheit von mehr oder weniger Wasser und in den unten mitzutheilenden Analysen.

Versucht man die Zersetzung in einem langsamen, aber fortdauernden Luftstrome zu bewirken, so geht sie viel langsamer von Statten; enthält ausserdem die durchstreichende Luft eine bedeutende Menge Wasserdampf, so bemerkt man gar keine gefärbten Dämpfe.

Bevor wir nun die Analysen der Zersetzungsproducte des Pyroxylins mittheilen, schicken wir erst einige Zahlen, den procentischen Verlust betreffend, voraus. — Es wurde jedesmal die zu verwendende Substanz im luftleeren Raume getrocknet; dasselbe fand mit dem erhaltenen Zersetzungsproducte statt.

I.	0,4579	Grm.	hinterliessen	0,3470	Grm.,	Verlust	24,2 p. C.
II.	0,5215	„	„	0,3917	„	„	24,9 „
III.	0,5225	„	„	0,3870	„	„	25,9 „
IV.	0,6904	„	„	0,5110	„	„	26,0 „
V.	0,5675	„	„	0,4181	„	„	26,3 „
VI.	0,7021	„	„	0,5162	„	„	26,5 „
VII.	0,6634	„	„	0,4869	„	„	26,6 „
VIII.	0,4316	„	„	0,3165	„	„	26,7 „
IX.	0,5666	„	„	0,4136	„	„	27,0 „
X.	0,5638	„	„	0,4100	„	„	27,3 „
XI.	0,4761	„	„	0,3455	„	„	27,4 „
XII.	0,5498	„	„	0,3970	„	„	27,8 „
XIII.	0,4053	„	„	0,2843	„	„	29,6 „
XIV.	0,4491	„	„	0,3165	„	„	29,6 „

Die Analysen wurden zum Theil mit dem Liebig'schen Apparate, zum Theil auch mit dem oben von uns zur Analyse des Pyroxylins verwendeten angestellt und dadurch eine Bestätigung seiner Brauchbarkeit gewonnen, da bei gleicher Substanz die Resultate übereinstimmend waren. Dass bei unserem Verfahren weniger Wasser erhalten wurde als bei dem gewöhnlichen, erklärt sich leicht aus der absoluten Trockenheit des Kupferoxyds in demselben, während bei der gewöhnlichen Methode das Kupferoxyd, welches nicht ganz heiss mit der Substanz vermischt werden darf, natürlicherweise Feuchtigkeit enthält.

Wenn wir aus den obigen Zahlen sehen, wie durch eine kleine Gewichtsdifferenz eine Veränderung des Verlustes hervorgeht, so stehen wir nicht an, diejenigen Producte als identisch zu betrachten, deren Verlust in etwas weiteren Grenzen begriffen ist, und mit desto mehr Wahrscheinlichkeit, als der Kohlen- und Wasserstoffgehalt nahe übereinstimmend gefunden wurde.

I. 0,3706 Grm. im luftleeren Raume getrockneter Substanz, welche 27,8 p. C. Verlust erlitten hatte, gaben, in unserem Apparate analysirt, 0,4554 Kohlensäure und 0,1230 Wasser;

II. 0,4036 Grm. (Verlust 27,0 p. C.) durch unsern Apparat 0,5027 Kohlensäure und 0,1415 Wasser;

III. 0,4166 Grm. (Verlust 26,3 p. C.) durch den gewöhnlichen Apparat 0,5115 Kohlensäure und 0,1563 Wasser;

IV. 0,3795 Grm. (Verlust 25,9 p. C.) durch den gewöhnlichen Apparat 0,4667 Kohlensäure und 0,1419 Wasser;

V. 0,4092 Grm. (Verlust 27,3 p. C.) durch unsern Apparat 0,5070 Kohlensäure und 0,1428 Wasser;

VI. 0,3642 Grm. (Verlust nicht bestimmt) durch unsern Apparat 0,4435 Kohlensäure und 0,1252 Wasser;

VII. 0,4797 Grm. (Verlust 26,6 p. C.) gaben nach Correction 24,4 Cb.C. Stickstoff;

VIII. 0,4877 Grm. (Verlust 26,0 p. C.) nach Correction 26,1 Cb.C. Stickstoff;

IX. 0,4737 Grm. (Verlust 26,5 p. C.) nach Correction 25,3 Cb.C. Stickstoff;

X. 0,3110 Grm. (Verlust unsicher) durch unsern Apparat 0,3930 Kohlensäure und 0,1200 Wasser;

XI. 0,3332 Grm. (Verlust unbestimmt) durch den gewöhnlichen Apparat 0,4246 Kohlensäure und 0,1290 Wasser;

XII. 0,3454 Grm. (Verlust 24,2 p. C.) durch unsern Apparat 0,4172 Kohlensäure und 0,1211 Wasser;

XIII. 0,3522 Grm. (Verlust 24,9 p. C.) durch unsern Apparat 0,4236 Kohlensäure und 0,1255 Wasser;

XIV. 0,2736 Grm. (Verlust 29,6 p. C.) durch den gewöhnlichen Apparat 0,3590 Kohlensäure und 0,1155 Wasser;

XV. 0,2538 Grm. (Verlust unbestimmt) durch den gewöhnlichen Apparat 0,3282 Kohlensäure.

Wie sehr nun auch beim ersten Anblick diese Resultate, die wir unten procentisch zusammengestellt mittheilen, von einander abweichend erscheinen, wenn sie auf eine einzige Substanz bezogen werden sollen, so treten sie, im Falle man auf den Verlust, den das Pyroxylin erlitten, Rücksicht nimmt, sehr übereinstimmend zusammen.

Berechnet man die neun ersten Analysen, so findet man, dass deren Ergebnisse vollkommen mit der Formel $C_{12} H_8 N O_{15}$ im Einklange stehen, und sucht man nachher, welchem procentischen Verlust der Schiessbaumwolle diese Formel entspricht, so kommt man zur Zahl 27, welche wirklich ungefähr als Mittelzahl aus den Verlustbestimmungen hervorgeht. — Wir lassen die Vergleichung folgen:

Gefunden.

	I. Verlust 27,8 p. C.	II. Verlust 27,0 p. C.	III. Verlust 26,3 p. C.	IV. Verlust 25,9 p. C.	V. Verlust 27,3 p. C.
Kohlenstoff	33,24	33,97	33,48	33,54	33,79
Wasserstoff	3,69	3,89	4,17	4,15	3,72

	VI. Verlust unbestimmt.	VII. Verlust 26,6 p. C.	VIII. Verlust 26,0 p. C.	IX. Verlust 26,5 p. C.	Mittel. Verlust 26,6 p. C.
Kohlenstoff	33,14	„	„	„	33,49
Wasserstoff	3,82	„	„	„	3,91
Stickstoff	„	6,45	6,78	6,77	6,66

Berechnet.

			Verlust 27,0 p. C.
Kohlenstoff	C_{12}	= 900	33,64
Wasserstoff	H_8	= 100	3,73
Stickstoff	N	= 175	6,54
Sauerstoff	O_{15}	= 1500	56,09
		2675	100,00.

Wir nehmen also die Existenz eines Körpers $C_{12} H_8 N O_{15}$ oder $C_{24} H_{16} N_2 O_{30}$ als wirklich aus der Zersetzung der Schiessbaumwolle hervorgehend an.

Aber dieser Körper ist nicht immer und ausschliesslich das Product dieser Zersetzung. Bisweilen, wenn der Verlust etwas geringer ist, erhält man einen andern, dessen Zusammensetzung mit der des erstern sehr leicht in Bezug gebracht werden kann. Es geben nämlich die Versuche XII und XIII:

	XII.	XIII.
	Verlust 24,2 p. C.	Verlust 24,9 p. C.
Kohlenstoff	32,94	32,80
Wasserstoff	3,89	3,95,

welche Zahlen, bei ungefähr gleichem Stickstoffgehalt, sehr genau mit der Formel $C_{24}\ H_{17}\ N_2\ O_{31}$ übereinstimmen, aus welcher sich ergiebt:

	Verlust 25,3 p. C.
C_{24}	32,95
H_{17}	3,88
N_2	6,41
O_{31}	56,76
	100,00.

Es ist allerdings für den Verlust, den die angewendete Substanz erlitten hatte, keine correspondirende Stickstoffbestimmung gemacht worden; allein da die Erscheinungen der Zersetzung, woraus die verschiedenen Körper hervorgingen, augenscheinlich dieselben waren; da der Gewichtsverlust nicht so viel bedeutender war, dass eine Verminderung des Stickstoffs bei vermehrtem Kohlen- und Wasserstoffgehalt daraus gefolgert werden könnte, und da endlich die aus den Analysen berechnete Formel in ganz einfacher Beziehung zu der vorigen steht: so schien es uns überflüssig, den Stickstoff noch besonders zu bestimmen. — Wir lassen diese Bemerkung auch für das Weitere gelten.

Schon wieder von den beiden vorher analysirten Körpern verschieden ist die Substanz, welche ungefähr 30 p. C. Gewichtsverlust erlitten hatte. — Aus den Versuchen XIV und XV erhalten wir:

	XIV.	XV.
	Verlust 29,6 p. C.	Verlust unbestimmt.
Kohlenstoff	35,78	35,26
Wasserstoff	4,68.	

Die Zusammensetzung könnte also durch die Formel:

	Verlust 30,8 p. C.
C_{24}	35,55
H_{17}	4,20
N_2	6,91
O_{27}	53,34

ausgedrückt werden.

Endlich begegnen wir in den Analysen X und XI einem Körper, dessen Verlust bei seiner Entstehung aus Schiessbaumwolle leider nicht richtig ausgemittelt war, der aber so genau der Formel $C_{24} H_{18} N_2 O_{28}$ entspricht, dass wir wohl annehmen dürfen, er sei wirklich durch einen Verlust von 29,3 p. C. entstanden:

	X.	XI.
Kohlenstoff	34,46	34,75
Wasserstoff	4,29	4,30.

C_{24}	34,78
H_{18}	4,34
N_2	6,76
O_{28}	54,12.

Suchen wir uns jetzt von der Entstehung dieser Körper aus dem Pyroxylin und von ihrem Verhältnisse zu einander Rechenschaft zu geben.

Schon beim ersten Anblick ist es einleuchtend, dass sie zum Theil aus der Absorption von Wasser und der Entwickelung von Salpetersäure entstehen, zum Theil auch Oxydationsproducte des Pyroxylins unter Mitwirkung von Wasser sind. Ihre Bildung kann nämlich auf folgende, sehr einfache Art dargestellt werden:

1 Aeq.	Pyroxylin	$C_{24} H_{12} N_6 O_{43}$
+ 4 „	Wasser	$H_4 \quad O_4$
		$C_{24} H_{17} N_6 O_{47}$
— 4 „	Salpetersäure	$N_4 O_{20}$
	Körper *B*	$C_{24} H_{17} N_2 O_{27}$.

1 Aeq.	Pyroxylin	$C_{24} H_{13} N_6 O_{43}$
+ 3 „	Wasser	$H_3 \quad O_3$
		$C_{24} H_{16} N_6 O_{46}$
— 4 „	Untersalpetersäure	$N_4 O_{16}$
	Körper *A*	$C_{24} H_{16} N_2 O_{30}$.

Die beiden anderen Körper sind von den vorhergehenden nur durch 1 Aeq. Wasser unterschieden, denn:

1 Aeq.	Körper *B*	$C_{24} H_{17} N_2 O_{27}$
+ 1 „	Wasser	$H \quad O$
	Körper *D*	$C_{24} H_{18} N_2 O_{28}$.

1 Aeq.	Körper *A*	$C_{24} H_{16} N_2 O_{30}$
+ 1 „	Wasser	$H \quad O$
	Körper *C*	$C_{24} H_{17} N_2 O_{31}$.

Die Bildung des einen oder des andern dieser vier Körper scheint also hauptsächlich von der Gegenwart einer grössern oder geringern Wassermenge, vielleicht aber auch von der raschern oder

langsamern Entwickelung der sauren Dämpfe abzuhängen. Dessenungeachtet ist es uns nicht gelungen, diesen oder jenen nach Willkühr hervorzubringen; gewöhnlich erhält man die Körper $C_{24} H_{16} N_2 O_{30}$ und $C_{12} H_8 N O_{15}$, am seltensten dagegen die beiden: $C_{24} H_{17} N_2 O_{27}$ und $C_{24} H_{18} N_2 O_{28}$, so dass vorzugsweise eine Oxydation stattfindet.

Man kann sich nun die Sache auf zweierlei Art vorstellen; entweder findet die Bildung der Untersalpetersäure statt auf Kosten der Salpetersäure, die, im Falle sich nicht genugsam Wasser vorfindet, um als wässerige Salpetersäure zu entweichen, eine Zersetzung erleidet, während der frei werdende Sauerstoff sich mit der übrig bleibenden Substanz verbindet, wogegen bei genugsamer Wassermenge die Salpetersäure als solche entweicht; oder bei fehlendem Wassergehalt zersetzt sich die frei werdende anhydrische Salpetersäure in Sauerstoff und Untersalpetersäure, welche beide gasförmig entweichen, während bei überflüssigem oder doch hinreichendem Wassergehalte die wässerige Salpetersäure auf den zurückbleibenden Körper einwirkt und unter Oxydation dieses letztern sich in Untersalpetersäure verwandelt. — Der letztere Fall scheint uns wahrscheinlicher, da alsdann immer Untersalpetersäure entwickelt werden muss, was auch wirklich beobachtet wurde.

Ob die Körper $C_{24} H_{18} N_2 O_{28}$ und $C_{24} H_{17} N_2 O_{31}$ nicht vielleicht bei höherer Temperatur ein Aequivalent Wasser verlieren und sich in $C_{24} H_{17} N_2 O_{27}$ und $C_{24} H_{16} N_2 O_{30}$ umwandeln, haben wir noch nicht untersucht. Auch bleibt es neuen Untersuchungen überlassen, die Producte der Zersetzung des Pyroxylins bei absoluter Trockenheit und bei einer Temperatur von 100° oder höher zu erforschen.

Zu bemerken ist noch, dass der Körper $C_{24} H_{18} N_2 O_{28}$ oder $C_{12} H_9 N O_{14}$ dieselbe Zusammensetzung hat, welche von Hrn. Pelouze für *Xyloïdin* angenommen wird, und dass er jedenfalls in enger Beziehung steht zu den von Hrn. Ballot angenommenen Formeln $C_{12} H_9 N O_{12}$ und $C_{12} H_9 N O_{13}$ für in Kali lösliches und unlösliches Xyloïdin. Der Körper $C_{24} H_{16} N_2 O_{30}$, welcher durch einen Verlust von 27 p. C. entstanden ist, besitzt wohl noch die äussere Form der Schiessbaumwolle und fühlt sich etwas knirschend an, ist aber ohne die geringste Festigkeit, so dass er beim leichtesten Reiben in Staub zerfällt. Seine Farbe

ist rein weiss. Beim langsamen Erhitzen fängt er bei 150° an, sich zu bräunen, was bei steigender Temperatur allmählig zunimmt und bei 175° vollkommen ist. Auf einmal erhitzt, verpufft er mit Entwickelung eines Gemisches von Stickstoffoxyd und von brennbaren Dämpfen, während etwas poröse Kohle zurückbleibt. — Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte sehr leicht auf; beim gelinden Erhitzen dieser Lösung entwickelt sich erst ohne Färbung eine Gasart und dann, selbst unterhalb 100°, tritt braune Färbung ein. Durch kalte Salpetersäure wird er nicht gelöst; durch siedende erst nach einiger Zeit. — Weder Salzsäure, noch Essigsäure, noch wässeriges Chlor üben eine Wirkung aus. Dagegen löst kaustisches Kali die Substanz schon in der Kälte unter gelbbrauner Färbung auf; bei 60° aber noch viel schneller. In der durch Essigsäure übersättigten kalischen Lösung bringt essigsaures Blei einen Niederschlag hervor. — Obgleich Ammoniak keine Lösung hervorbringt, so färbt es doch den Körper hellbraun. Dasselbe thut Barytwasser. Endlich wird weder durch Aether, noch durch Essigäther eine vollkommene Lösung bewirkt.

Auf die weiteren Eigenschaften, besonders des Körpers $C_{24}\ H_{16}\ N_2\ O_{30}$ oder $C_{12}\ H_8\ N\ O_{15}$, für den wir den Namen *Typhoxylin* (von *τύφω*, glimmen) vorschlagen, behalten wir uns vor, näher zurückzukommen.

Durch die vorstehende Untersuchung über die Zusammensetzung der Zersetzungsproducte der Schiessbaumwolle wird auf's Neue und auf mehrfache Weise die Formel bestätigt, welche wir oben für die Zusammensetzung dieser letzteren aufgestellt haben.

Einwirkung von Schwefelsäure.

So wie concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur Cellulose auflöst, so löst sie auch, jedoch schwieriger, Schiessbaumwolle auf. — Die erstere dieser beiden Lösungen färbt sich bekanntlich schon unterhalb 90° zuerst braun und dann schwarz; die letztere dagegen giebt bei ungefähr 100° zuerst eine bedeutende Gasentwickelung und färbt sich erst viel später braun. — Bei Anwendung von Schwefelsäure von 1,5 bis 1,7 spec. Gewicht findet selbst gar keine Färbung der letztern Flüssigkeit statt und bildet sich auch die Auflösung der Schiessbaumwolle eben so leicht,

wenn nicht leichter als die der gewöhnlichen Baumwolle. Dieses Verhalten ist schon vor einigen Monaten von Einem von uns als ein einfaches Mittel veröffentlicht, dessen sich Jedermann zur Unterscheidung der Schiessbaumwolle von gewöhnlicher Baumwolle bedienen kann. Es ist aber zur sicheren Gelingung des Versuchs nothwendig, die Temperatur von 100° nicht zu überschreiten, wozu das Wasserbad als bekanntes Mittel dient.

Die Gasarten, welche sich bei dieser Behandlung in ansehnlicher Menge entwickeln, sind hauptsächlich Kohlensäure und Stickstoffoxyd, während in der Lösung noch ein organischer Körper zurückbleibt, aus der Färbung erkennbar, welche die Flüssigkeit annimmt, wenn sie zum Kochen gebracht wird.

Zu dem genauern Studium dieses Verhältnisses zur Schwefelsäure haben wir noch keine Musse gehabt, doch hoffen wir später darauf zurückzukommen.

LXVI.

Ueber die Einwirkung von Kali auf Pyroxylin.

Von

Dr. P. J. van Kerckhoff.

Bringt man gut ausgewaschenes, noch feuchtes Pyroxylin mit mässig concentrirtem kaustischem Kali in Berührung, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Auflösung, welche bei ungefähr 60° viel rascher vorwärts geht. Nach den unten erwähnten Versuchen scheint es, als übe diese Verschiedenheit der Temperatur eine verschiedene Wirkung aus; denn wurde die Temperatur bei ziemlich grossem Ueberflusse von Kali niedrig gehalten, so war der durch essigsaures Bleioxyd aus der Lösung fällbare Körper ein anderer, als wenn bei geringerem Kali-Ueberschuss die Lösung einem höhern Hitzegrad ausgesetzt worden war.

Bei Untersuchung dieser Lösung bin ich auf die interessante Thatsache gestossen, dass sich ein Mal Citronensäure oder ein damit isomerischer Körper, ein anderes Mal wieder Weinsteinsäure gebildet hatte, während sich eine bedeutende Menge sal-

petrigsaures Kali und eine verhältnissmässig geringe Quantität kohlensaures Kali in der Flüssigkeit befanden. Wurde nämlich die kalische Lösung schwach mit Essigsäure übersättigt, so entstand eine reichliche Menge von Stickstoffoxyd, welches sich gleichfalls, ja noch stärker und mit Aufbrausen, bei Zusatz von Schwefelsäure entwickelte. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul gab die nur äusserst schwach angesäuerte Flüssigkeit die charakteristische Färbung. — In der mit Essigsäure versetzten kalischen Lösung (welche bei Anwendung von reinem Kali sich dabei gar nicht trübte) bringt essigsaures Bleioxyd einen schwach gelblich gefärbten Niederschlag hervor und in der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit giebt ein Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyd einen neuen Niederschlag.

Von einer andern Bereitung, wobei die Temperatur etwas höher gesteigert wurde, erhielt ich ebenfalls durch essigsaures Bleioxyd einen Niederschlag, der ausgewaschen und mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt wurde; die so erhaltene Lösung reagirte, nachdem sie von überflüssigem Schwefelwasserstoff befreit und filtrirt war, stark sauer und verhielt sich folgendermaassen mit Reagentien.

Mit Eisenchlorid oder Manganchlorür versetzt, entstand nach einem Zusatz von überschüssigem Ammoniak keine Fällung.

Die mit Kali neutralisirte Lösung gab mit Chlorcalcium einen weissen Niederschlag, der sich in kaltem Kali zur klaren Flüssigkeit auflöste, welche beim Kochen stark getrübt wurde.

Ueberschüssiges Kalkwasser brachte einen Niederschlag hervor, welcher von Salmiak schnell aufgenommen wurde.

Mit Gipslösung entstand kein Niederschlag.

Die abgedampfte Flüssigkeit hinterliess einen Rückstand, der beim Erhitzen den charakteristischen Geruch der Weinsäure kund gab.

Die Menge der erhaltenen Flüssigkeit war so gering, dass ich vergebens versuchte, dieselbe zur Krystallisation zu bringen; sie wurde deshalb im Wasserbade abgedampft, wobei sie zuerst zu einem Sirup eintrocknete und dann, ohne Entwickelung brenzlicher Dämpfe, zu einer porösen, gelblich-braunen Masse aufschwoll, die sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol löste.

Diese bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse mit Kupferoxyd folgende Zahlen: 0,2175 Grm. gaben 0,2700 Koh-

lensäure und 0,0697 Wasser, woraus sich nachstehende Vergleichung mit der als $HO, C_4 H_2 O_5 + C_4 H_2 O_5$ berechneten Formel ergiebt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_8	= 600	34,04	33,86
H_3	= 62,5	3,55	3,56
O_{11}	= 1100	62,41	62,58
		100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung stimmt genau mit derjenigen der von Frémy entdeckten *Tartrelsäure* überein; da aber zur Hervorbringung dieser letztern nach seinen Angaben ein weit höherer Temperaturgrad erfordert wird, so bleibt es einstweilen noch unsicher, ob nicht die von mir erhaltene Säure eine isomerische Modification derselben darstellt, zu welcher Vermuthung indessen die beobachteten Reactionen keinen Grund abgeben.

Durch die Analyse eines mittelst basisch-essigsaurem Bleioxyd in der angesäuerten kalischen Lösung hervorgebrachten Niederschlags erhielt ich von 1,2782 bei 110° getrockneter Substanz 0,3452 Kohlensäure und 0,0764 Wasser.

1,2397 Grm. derselben Substanz lieferten, nach Berzelius's Methode im Porcellantiegel zersetzt, 0,1342 Bleioxyd und 0,7922 metallisches Blei.

Die hieraus berechnete Zusammensetzung stimmt ebenfalls sehr genau mit der eines Bleisalzes, welches aus 2 Aeq. basischem und 1 Aeq. neutralem tartrylsaurem Bleioxyd bestehen soll.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	7,36	7,37
H_6	0,61	0,66
O_{15}	12,26	12,32
7 PbO	79,77	79,65
	100,00	100,00.

$$2\,(3\,PbO, C_4 H_2 O_5) + PbO, C_4 H_2 O_5.$$

Einmal habe ich durch essigsaures Bleioxyd in der schwach angesäuerten kalischen Lösung einen Niederschlag erhalten, der mir Folgendes gab:

1,0739 Grm., bei 110° getrocknet, gaben 0,5537 Kohlensäure und 0,1167 Wasser;

1,1958 Grm., bei 110° getrocknet, gaben 0,6186 Kohlensäure und 0,1243 Wasser;

0,7917 Grm., bei 110° getrocknet, gaben 0,3436 Bleioxyd und 0,1651 metallisches Blei.

Die Zusammenstellung dieser Ergebnisse führt zu der Formel des neutralen citronensauren Bleioxyds, denn:

		Berechnet.	Gefunden.
		I.	II.
C_4	14,15	14,06	14,11
H_2	1,18	1,21	1,15
O_4	18,87	18,87	18,88
PbO	65,80	65,86	65,86
	100,00	100,00	100,00.

Ich hoffe, dieses Salz nochmals hervorzubringen, um die Säure daraus abzuscheiden und einer genauen Prüfung zu unterwerfen.

In keiner von den analysirten Verbindungen fand ich Stickstoff vorhanden.

Die Bildung der letztern Säure (es sei, dass sie wirkliche Citronensäure oder ein damit isomerischer Körper ist) erklärt sich sehr einfach aus der von Hrn. Reuter und mir gegebenen Zusammensetzung des Pyroxylins, nämlich:

1	Aeq.	Pyroxylin	$C_{24}\,H_{12}\,N_6\,O_{42}$
weniger 6	„	salpetrige Säure	$N_6\,O_{18}$
und 1	„	Wasser	$H\ \ O$
giebt 6	„	Citronensäure	$C_{24}\,H_{12}\,O_{24}$.

Was die Bildung der Tartrylsäure betrifft, so muss diese aus einer weitern Oxydation hergeleitet werden, welche wirklich bei der Anwesenheit von salpetrigsaurem Kali und von freier Essigsäure leicht stattfinden und vielleicht zu einer nähern Einsicht in das Verhältniss der beiden organischen Säuren führen kann.

LXVII.

Kreatin und Kreatinin, Bestandtheile des Harns der Menschen *).

Von

Justus Liebig.

Vergleicht man die Resultate der Analysen des Kreatins und Kreatinins **) mit der Zusammensetzung der Substanz, welche vor 3 Jahren von Dr. Pettenkofer im Harn entdeckt und analysirt wurde (Annal. d. Chem. u. Pharm. LII, S. 97), so bemerkt man sogleich, dass beide mit diesem Körper in einer gewissen Beziehung stehen müssen. Dr. Pettenkofer fand, dass diese Substanz durch die Verbrennung ein Gasgemenge liefert, worin sich auf 8 Vol. Kohlensäure 3 Vol. Stickgas befinden. Diess ist dasselbe Verhältniss wie im Kreatin und Kreatinin; auf der an-

*) Die obige Untersuchung wurde von mir Anfang Januar begonnen und gegen das Ende desselben Monats beendigt, sie macht einen Theil einer grössern Arbeit aus, welche sich im Druck befindet. Am 2. Februar theilte ich die Analysen des aus dem Harn erhaltenen Kreatins und Kreatinins Herrn Dr. Pettenkofer in München mit und ersuchte ihn, seine frühere Analyse wieder aufnehmen zu wollen, um den Widerspruch seiner damals gegebenen Formel mit den meinigen zu beseitigen. Mangel an Zeit hinderte Hrn. Dr. Pettenkofer, auf meinen Vorschlag einzugehen, er sandte mir aber am 7. Februar eine Probe der von ihm selbst bereiteten Zinkverbindung, die mir Gelegenheit gab, die Richtigkeit meiner Versuche zu bestätigen. In einem Briefe vom 25. Februar erhielt ich von Hrn. Dr. Heintz in Berlin die Nachricht, dass er in der Pettenkofer'schen Zinkverbindung Kreatin als Bestandtheil entdeckt habe. Diese Entdeckung wurde von ihm am 18. Februar der Academie in Berlin mitgetheilt. Am 15. März sandte mir Derselbe einen Abdruck seiner Abhandlung zu, den ich den 19. März erhielt. Ich ersehe daraus, dass ihm die wahre Natur des in der Zinkverbindung enthaltenen organischen Körpers entgangen ist, und ich halte es deshalb für angemessen, meine Methoden zu seiner Darstellung, so wie die Analysen bekannt zu machen.

Giessen, den 20. März 1847.

J. Liebig.

**) *S. Compt. rend.* 18. *Janv.* 1847, *p.* 69.

dern Seite fand er eine Abweichung im Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt. Die Substanz im Harn enthält ein Atom Wasser weniger als das trockene Kreatin und ein Atom Wasser mehr als das Kreatinin. Obwohl ich keinen Grund hatte, die Richtigkeit der Analyse des Hrn. Dr. Pettenkofer in Zweifel zu ziehen, so hielt ich es doch für wichtig genug, die Eigenschaften der Substanz aus dem Harn mit denen des Kreatins und Kreatinins zu vergleichen.

Nach der von ihm gegebenen Vorschrift zu ihrer Darstellung wird frischer Menschenharn mit kohlensaurem Natron neutralisirt, bis zum Auskrystallisiren der Salze abgedampft, alsdann mit Weingeist ausgezogen und mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink versetzt. In dieser Mischung setzen sich nach einigen Stunden oder nach mehrtägigem Stehen kleine, körnige, harte Krystalle oft in Krusten ab, welche Chlorzink und einen krystallisirbaren organischen Körper enthalten. Werden diese Krystalle in reinem Wasser gelöst und mit Barytwasser das Zink gefällt, abgedampft, in Weingeist gelöst, der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt und die weingeistige Flüssigkeit, welche Salzsäure, Schwefelsäure und die organische Substanz enthält, mit Bleioxyd gekocht, so wird dadurch die Schwefelsäure und Salzsäure getrennt, die organische Substanz bleibt in Weingeist gelöst und giebt beim Verdampfen eine krystallinische, weisse Masse, welche mit Chlorzinklösung sogleich den ursprünglichen weissen Niederschlag wieder liefert.

Auf einem einfachern Wege erhält man nach meinen Versuchen diese Substanz aus dem Harn, wenn derselbe mit etwas Kalkmilch neutralisirt und so lange mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt wird, als sich noch phosphorsaurer Kalk abscheidet, die Flüssigkeit filtrirt und bis zum Auskrystallisiren der Salze abgedampft wird. Man trennt sie (ohne Alkohol anzuwenden) von den Salzen und versetzt sie mit einer sirupdicken Lösung von Chlorzink (auf 1 Pfd. des Extracts etwa $\frac{1}{2}$ Unze). Nach 3 bis 4 Tagen ist ein grosser Theil der Zinkverbindung auskrystallisirt in gelben, rundlichen, warzenförmigen Körnern. Der Absatz wird mit Wasser abgewaschen, sodann in siedendem Wasser gelöst und dieser Lösung Bleioxydhydrat, bis eine stark alkalische Reaction wahrgenommen wird, zugesetzt. Hierdurch werden Zink und Salzsäure im unauflöslichen Zustande abgeschieden, die Substanz, die damit verbunden war, bleibt in Lösung. Man behan-

delt diese mit etwas Blutkohle, welche einen gelben Farbstoff und eine Spur Bleioxyd wegnimmt, und dampft zur Trockene ab.

Nach dem Verfahren von Pettenkofer sowohl, wie nach dem so eben beschriebenen vereinfachten, wurde ein krystallinischer Körper erhalten, welcher die gleichen Eigenschaften besass; die nähere Untersuchung zeigte aber bald, dass dieser Körper ein Gemenge von 2 in ihrem Verhalten verschiedenen Substanzen ist, die sich durch Alkohol leicht trennen lassen. Die eine derselben löst sich in siedendem Alkohol leicht auf, die andere sehr schwer. Wenn eine Portion davon mit dem 8—10fachen Gewicht Alkohol erhitzt wird, so bleibt ein Theil zurück, oder man erhält eine vollkommene Auflösung, die beim Erkalten Krystalle absetzt. Diese Krystalle sind in ihrem Verhalten identisch mit jenem Rückstand. Werden sie von der Mutterlauge getrennt und diese abgedampft, so erhält man daraus eine neue Krystallisation in einer andern Form und von anderen Eigenschaften. Der im Rückstand bleibende oder zuerst krystallisirende Körper enthält Krystallwasser und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, der andere reagirt in der wässerigen Lösung stark alkalisch, seine Krystalle verwittern nicht, und aus der Analyse dieser beiden Substanzen ergab sich, was die äussere Form und das chemische Verhalten schon andeutete, dass der zuerst krystallisirende aus Kreatin, der andere aus Kreatinin bestand. Das aus dem Harn erhaltene Kreatin lieferte bei der Verbrennung ein Gasgemenge, worin sich auf 3 Vol. Stickgas 8 Vol. *) Kohlensäure befanden.

0,6085 Grm. verloren bei 100° Cels. 0,0775 Grm. Wasser = 12,77 p. C.;

0,3686 Grm. lieferten 0,5000 Grm. Kohlensäure und 0,2348 Wasser.

Der in Weingeist löslichere Theil des Pettenkofer'schen Körpers gab bei der Verbrennung ein Gasgemenge, worin auf 3 Vol. Stickgas 8 Vol. Kohlensäure **) enthalten waren.

---

*)

		Stickgas.		Kohlensäure.
IIte	Röhre	72	auf	190
IIIte	„	78	„	205
IVte	„	74	„	198
Vte	„	55	„	202
VIte	„	86	„	174
		365		969

**)

		Stickgas.		Kohlensäure.
IIte	Röhre	52	auf	141
IIIte	„	71	„	189
IVte	„	69	„	183
Vte	„	88	„	226
		280		739.

0,3767 Grm. desselben Körpers lieferten ferner 0,5890 Grm. Kohlensäure und 0,2112 Grm. Wasser.

Die procentische Zusammensetzung dieser beiden Körper ist demnach:

	Kreatin aus Harn.		Kreatinin aus Harn.
Kohlenstoff	36,90	Kohlenstoff	42,64
Stickstoff	32,61	Stickstoff	37,41
Wasserstoff	7,07	Wasserstoff	6,23
Sauerstoff	23,42	Sauerstoff	13,72
	100,00		100,00.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen, welche durch die Analyse des Kreatins aus Fleisch und des daraus dargestellten Kreatinins erhalten wurden, so ergiebt sich, dass sie in ihrer Zusammensetzung identisch sind, wie denn auch kein Unterschied in physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen beiden wahrnehmbar ist.

Es ist erwähnt worden, dass die beiden Substanzen, die zu obigen Analysen dienten, aus frischem Menschenharn gewonnen wurden; es schien mir interessant, den Einfluss, den die Fäulniss des Harns auf diese Körper hat, zu ermitteln. Wenn man faulen Harn (in welchem also aller Harnstoff in kohlensaures Ammoniak übergegangen ist) mit Kalkmilch so lange kocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, die Flüssigkeit abfiltrirt, bis zur schwachen Sirupsconsistenz eindampft und in diesem Zustande mit Chlorzink versetzt, so scheidet sich nach einigen Tagen eine beträchtliche Menge einer gelben, körnigen Verbindung aus, welche Chlor und Zink enthält und durch das Mikroskop nicht unterscheidbar von der Chlorzinkverbindung aus frischem Harn ist. In siedendem Wasser gelöst und durch Bleioxydhydrat und Blutkohle von Chlor, Zink und Farbstoff befreit, zeigte sich die damit verbundene organische Substanz als reines Kreatinin, ohne alle Beimischung von Kreatin.

In der Fäulniss des Harns wird demnach das Kreatin zersetzt, während das Kreatinin keine Veränderung erleidet. Ich halte das Kreatin für einen zufälligen und wechselnden Gemengtheil der Chlorzinkverbindung. Eine warme, nicht kochende wässerige Lösung des Kreatins wird durch Chlorzink nicht gefällt und die daraus sich abscheidenden Krystalle sind zink- und chlorfrei und verhalten sich ganz wie reines Kreatin. Es ist klar, dass, wenn der frische Harn Kreatinin in Verbindung mit einer Säure

und freies Kreatin enthält, so wird bei der Neutralisation mit einem Alkali das Kreatinin frei werden, und wenn diese Flüssigkeit concentrirt und auf etwa $\frac{1}{20}$ des ursprünglichen Volumens abgedampft ist, so wird durch Zusatz von Zinkchlorür die Kreatininverbindung gefällt werden, aber die Krystalle derselben werden gemengt sein mit Kreatinkrystallen, sobald die Menge desselben mehr beträgt, als die Flüssigkeit in der Kälte zurückbehalten kann.

Obwohl die Menge des Kreatins und des Kreatinins, die man aus dem Harn erhält, nicht beträchtlich ist, so halte ich doch ihre Darstellung aus dem Harn für weit bequemer und besonders für ökonomischer als deren Gewinnung aus dem Fleisch, und nach einer der beschriebenen Methoden lassen sich diese Körper leicht in beliebiger Menge erhalten.

LXVIII.

Ueber die Einwirkung des Jods auf das Kali-Methyloxyd-Sulphocarbonat, nebst Bemerkungen über das ölartige Product, welches man bei der Bereitung des xanthogensauren Kupferoxyduls erhält.

Vom

Professor Zeise.

(Aus d. *Oversigt over det Kongl. danske Vidensk. Selsk. Forhandl.* 1846, *Nro.* 4 *u.* 5. Vorgetragen d. 17. April 1846.)

Obgleich man im voraus erwarten konnte, dass das dem xanthogensauren Kali entsprechende Salz, welches man bei Anwendung von Holzgeist anstatt des Weingeistes erhält, sich gegen Jod durchaus jenem Salze analog verhalten würde, so glaubte der Verf. dennoch dieses durch Versuche nachweisen zu müssen, um diese Art von Untersuchung noch weiter zu vervollständigen. Er bereitete deshalb eine starke Auflösung von Kali-Methyloxyd-Sulphocarbonat in Holzgeist, indem er eine hinreichende Quanti-

tät pulverisirten Kalihydrats zu einer Auflösung von Schwefelkohlenstoff in reinem Holzgeist hinzufügte, und setzte dann zu dieser Auflösung pulverisirtes Jod in passender Menge. Die Erscheinungen waren hier durchaus dieselben wie bei der Zersetzung des xanthogensauren Kali's durch Jod, nämlich Jodkalium und Schwefel wurden abgeschieden. Die filtrirte Flüssigkeit wurde nun destillirt. Bei einer neuen, für sich vorgenommenen Destillation liess sich die so erhaltene Auflösung von Schwefelkohlenstoff-Methyloxyd in Holzgeist nicht so weit concentriren, dass durch Zusatz von Wasser eine vollständige Abscheidung hätte bewirkt werden können. Dieses liess sich jedoch bewerkstelligen, wenn man die Flüssigkeit im Wasserbade destillirte über einer grossen Quantität Chlorcalcium, wodurch der grösste Theil des Holzgeistes zurückgehalten wird. Das auf diese Weise erhaltene Destillat theilte sich bei Hinzufügung einer bestimmten Quantität Wasser sehr gut in eine schwerere ölartige und eine über dieser stehende wässerige Flüssigkeit, von welcher die erstere durch Hinstellen mit Chlorcalcium befreit wurde. Bei der Rectification blieb so gut wie nichts zurück.

Der auf die angeführte Weise erhaltene Aether ist eine hellgelbe Flüssigkeit mit eigenthümlichem, nicht angenehmem Geruch, einem stark süssen Geschmack und verhält sich vollkommen neutral gegen die Pflanzenfarben; das specifische Gewicht wurde zu 1,17 gefunden; der Kochpunct liegt ungefähr bei 154°. Er lässt sich ohne ein Zeichen von Zersetzung überdestilliren. In Wasser ist dieser Körper unlöslich, von Alkohol und Aether wird er in reichlicher Menge aufgenommen. Nur wenn er zuvor erwärmt worden ist, lässt er sich anzünden; er verbrennt mit bläulicher Flamme und einem Geruche nach schwefliger Säure.

Die Analyse gab in 100 Theilen:

28,734	Th.	Kohlenstoff,
5,300	„	Wasserstoff,
52,100	„	Schwefel, und folglich
13,866	„	Sauerstoff.

Berechnet man dieses als eine Verbindung von 3 C 6 H 2 S und O, so erhält man (Kohlenstoff = 75):

C	29,434
H	4,896
S	52,610
O	13,060.

Es kann also nicht bezweifelt werden, dass diess die elementare Zusammensetzung sei, und die rationelle Zusammensetzung ist dann wahrscheinlich $C_2 H_6 O + CS_2 = 764,77$.

Der Schwefel wurde bestimmt durch Verbrennen in der Verbrennungsröhre mit Hülfe einer Mischung von kohlensaurem Kali, chlorsaurem Kali und ein wenig Kupferoxyd, Auskochen der Masse mit Wasser und mehr kohlensaurem Kali, Filtriren, Uebersättigen mit Salzsäure, Fällen mit Chlorbaryum. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden auf gewöhnliche Weise durch Verbrennen mittelst einer Mischung von chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd bestimmt. Die Flüssigkeit wurde stets, in einem Glaskügelchen eingeschlossen, in den Apparat gebracht. — Königswasser bewirkt nur eine theilweise Verwandlung des Schwefels in Schwefelsäure.

Eine Auflösung von Schwefelkohlenstoff-Methyloxyd giebt mit einer weingeistigen oder holzgeistigen Auflösung von Kalihydrat beim Hinstellen in einer wohlverschlossenen Flasche eine Ausscheidung von krystallisirtem kohlensaurem Kali, aber es ist zu dieser Zersetzung des Schwefelkohlenstoff-Methyloxyds bedeutend mehr Zeit erforderlich als zu der des Schwefelkohlenstoff-Aethyloxyds. Ohne Zweifel bildet sich auch die dem *Mercaptan* entsprechende Methylverbindung, so dass man die Wirkung auf die Weise darstellen kann, dass $C_2 H_6 O + CS_2$ mit $KO H_2O$ geben $KO CO_2$ und $C_2 H_6 S + H_2 S$. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Kalium nur unbedeutend auf den Aether, bei der Erwärmung jedoch zeigt sich eine Gasentwickelung und es bildet sich Schwefelkalium.

Ein sehr merkwürdiger Umstand bei diesen Versuchen ist, dass bei der Einwirkung von Jod auf eine weingeistige Lösung von Kali-Methyloxyd-Sulphocarbonat in einigen Fällen sich eine ziemlich bedeutende Menge eines eigenthümlichen Gases entwickelt hat, während in anderen Fällen, obgleich die Umstände durchaus dieselben zu sein schienen, keine Gasentwickelung beobachtet wurde. Das erhaltene Gas besass einen schwachen Geruch, der jedoch wohl von etwas mit demselben vermengten Aetherdampf herrühren konnte; es war schwerer als die atmosphärische Luft, verbrannte mit einer schwach blauen Flamme und zeigte dabei einen nur sehr schwachen Geruch nach schwefliger Säure; es wurde ziemlich leicht von Barytwasser und Kalkwasser absorbirt, weniger leicht von Ammoniak, und lieferte damit nach kur-

ner Zeit eine braune Flüssigkeit; auf eine Auflösung von Bleizucker wirkte es durchaus nicht; die Gegenwart von Jod war in keinem Falle darin nachzuweisen. — Einige Erscheinungen scheinen darauf hinzudeuten, dass diese Luft Methyloxyd gewesen sei, aber andere stimmen damit nicht überein; und auf welche Weise hätte diese Luft unter solchen Umständen entstehen können?

Ein anderer Umstand verdient ferner noch erwähnt zu werden, nämlich dass die Salzauflösung nach Zusatz einer gewissen Menge Jod bald sehr starke, bald nur schwache und zuweilen so gut wie gar keine weisse Nebel ausstösst. Bei der ersten Destillation der Mischung zeigen sich diese Nebel ebenfalls, aber später verschwinden sie und das reine Hauptproduct, der Aether, giebt keine Nebel von sich.

Bei dieser Gelegenheit mögen noch einige Bemerkungen über das Product, welches zu jenen Versuchen mit Jod Veranlassung gab, mitgetheilt werden, nämlich über den ölartigen Körper, dessen Bildung die des xanthogensauren Kupferoxyduls begleitet. Nach seinen Eigenschaften zu urtheilen, kann man keineswegs diesen Körper für denselben halten, welchen das Jod mit der alkoholischen Auflösung von xanthogensaurem Kali giebt.

Dieser Stoff, dem der Verf. deshalb einen andern Namen gegeben hat und vorläufig *Xanthelen* nennt, weicht unter Anderem darin von dem auf die vorher angegebene Weise durch Jod erhaltenen Schwefelkohlenstoff-Aethyloxyd ab, dass er für sich nicht destillirt werden kann, sondern gänzlich verkohlt. Es ist schon dieses Verhaltens wegen eine sehr mühsame Arbeit, denselben in einen solchen Zustand zu bringen, in welchem er als rein betrachtet werden kann. Nach dem Fällen einer alkoholischen Lösung von wasserfreiem Kupferchlorid durch eine alkoholische Auflösung von xanthogensaurem Kali wurde die abfiltrirte Flüssigkeit, welche nun das durch Einwirkung der halben Menge des in dem Metallchlorid enthaltenen Chlors auf die Xanthogensäure entstandene Xanthelen enthält, von einem Theile des Alkohols durch Destillation befreit. Zum Rückstande wurde Aether zugesetzt; das dadurch ausgeschiedene Chlorkalium nebst etwas Schwefel wurde entfernt und die Flüssigkeit darauf mit Wasser geschüttelt, welches jetzt den Alkohol fortnahm, während das Xanthelen im Aether aufgelöst blieb. Zuerst durch Destillation mittelst gelinder Wärme und darauf durch Hinstellen des Rückstandes in

verdünnter Luft über Schwefelsäure wurde der Aether abgeschieden. Um darauf das zurückbleibende Xanthelen von aufgelöstem Schwefel u. a. zu befreien, wurde es mit einer Auflösung von Chlornatrium der Destillation unterworfen; das Xanthelen wurde dann unverändert, aber sehr langsam, mit Wasser übergetrieben; durch Hinstellen mit Chlorcalcium liess es sich leicht von dem anhängenden Wasser trennen.

Das auf diese Weise erhaltene Product ist eine hellgelbe Flüssigkeit mit einem eigenthümlichen, deutlich von dem des Schwefelkohlenstoff-Aethyloxyds und des Schwefelkohlenstoff-Methyloxyds zu unterscheidenden Geruch; sein specifisches Gewicht ist geringer als das der angeführten Stoffe, nämlich nur 1,105. Mit Jod giebt es eine braune Auflösung, wie es scheint, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Bei der Erhitzung im Destillirapparate liefert es unter Verkohlung ein Destillat, welches wenigstens dem Geruche nach sehr demjenigen gleicht, welches man bei der trockenen Destillation des xanthogensauren Kali's erhält. Eine Auflösung desselben in einer alkoholischen Kalilösung giebt beim Hinstellen ein Salz, welches blos xanthogensaures Kali und Schwefelkalium zu sein scheint, und die abgegossene Flüssigkeit liefert ein Destillat, welches kein Mercaptan zu enthalten scheint.

Eine vorläufig mit diesem Körper angestellte Analyse gab 39 p. C. Kohlenstoff und 6,6 p. C. Wasserstoff. Das Schwefelkohlenstoff-Aethyloxyd gab 39,6 p. C. Kohlenstoff und 6,6 p. C. Wasserstoff, und bei der Bildung des Xanthelens scheidet sich, wie der Verf. später fand, Schwefel in grosser Menge aus, eben so wie bei der Bildung des Schwefelkohlenstoff-Aethyloxyds. Bedenkt man ferner noch, dass es aus theoretischen Gründen sehr wahrscheinlich ist, dass die Einwirkung von Jod auf das xanthogensaure Kali analog ist der des Chlors, welches das Kupferchlorid bei seiner Umwandlung in Chlorür fahren lässt, so scheint sehr viel Grund für die Annahme vorhanden zu sein, dass das Xanthelen isomer oder wenigstens polymer mit dem Schwefelkohlenstoff-Aethyloxyd sein möge.

LXIX.

Einige Bemerkungen über das Carotin.

Vom

Professor **Zeise.**

(Aus d. *Oversigt over det K. d. Vidensk. Selsk. Forh.* 1846, *Nro.* 7 *u.* 8. Vorgetragen d. 13. Novbr. 1846.)

Der eigenthümliche, in der Wurzel von *Daucus Carota* vorkommende Stoff, welcher *Carotin* genannt worden ist, war bisher im reinen Zustande nicht bekannt; denn bei Anwendung der einzigen, bisher gebräuchlichen Methode seiner Abscheidung, nämlich Ausziehen mit Aether, Eindampfen, Behandlung mit Alkohol oder Ammoniak, erhält man denselben nothwendig in Verbindung mit einer grossen Menge fetten Oeles und deshalb nur als eine salbenartige Masse mit eingemengten Krystallen von Carotin. Zeise hat auf mehrfache Weise seine Abscheidung von dem Oele zu bewerkstelligen versucht; und zuletzt ist es ihm geglückt, dieselbe auszuführen. Die Art, auf welche, seinen Versuchen zufolge, das Carotin am besten vollkommen rein dargestellt werden kann, ist im Wesentlichen die folgende. Man presst den Saft der stark gefärbten Sorte von Gelbwurzeln aus; man verdünnt diesen mit 4 bis 5 Mal so viel Wasser und setzt darauf Schwefelsäure hinzu, die mit 10 Th. Wasser verdünnt worden ist. Nach Zusatz schon von einer ziemlich geringen Menge Säure hat sich alles Farbige des Saftes als Niederschlag ausgeschieden; man giesst ab und wäscht aus. Die so erhaltene breiartige Masse rührt man mit einer starken Kalilauge an und kocht sie 1 bis 1½ Stunden lang. Das Kali wirkt durchaus nicht auf das Carotin, dagegen verseift es das Oel und nimmt einen Rückstand von Albumin u. a. theils im veränderten, theils im unveränderten Zustande auf. Man scheidet jetzt das Carotin ab durch Filtriren und wäscht es aus. Auf diese Weise erhält man es noch gemischt mit dem Reste eines salzartigen Körpers, welcher zersetzt werden muss, weil er sonst bei fortgesetzter Behandlung zum Theil mit dem Carotin verbunden bleibt. Jene ausgewaschene Masse wird deshalb von

Neuem mit Wasser angerührt und darauf unter Erwärmung ein Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zugesetzt. Das wieder durch Filtriren gesammelte und ausgewaschene, jetzt reinere, aber doch unter andern mit freigewordener fetter Säure verunreinigte Carotin wird von diesem durch Auswaschen mit anfangs schwächerem, später stärkerem Alkohol befreit und darauf in einen vollkommen trockenen Zustand gebracht. Man benutzt jetzt zur Vollendung des Reinigens ein anderes, von Zeise entdecktes Verhalten des Carotins (welches nach der Trennung von allem Oelartigen nur schwierig in Aether sich auflöst), nämlich sein Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff, von welchem es in ausserordentlich grosser Menge aufgenommen wird. Bei dieser Auflösung, welche eine äusserst stark gefärbte blutrothe Flüssigkeit bildet, bleibt stets etwas von einem fremdartigen Stoffe zurück. Die durch Destillation etwas eingedampfte und darauf mit Alkohol gemischte Auflösung giebt nun das Carotin in sehr hübschen, aber stets sehr kleinen Krystallen. Diese werden auf dem Filter gesammelt, zur Abscheidung eines möglichen Rückstandes von fetter Säure mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

Auf solche Weise erhält man das Carotin als einen dunkelrothen, aus kleinen, sehr stark glänzenden Krystallen bestehenden Körper, dem Kupfer ähnlich, sowohl an Farbe wie an Glanz, wie man dieses aus Kupferoxyd bei der Reduction mittelst Wasserstoffgas erhält. Es besitzt einen sehr schwachen, recht angenehmen Geruch; es ist schwerer als Wasser, unlöslich in diesem, beinahe unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether und Aceton. Es schmilzt bei 168° zu einem rothen, durchsichtigen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer dunkelrothen, harzartigen Masse erstarrt, die nicht das geringste Zeichen einer Krystallisation darbietet. Aber obgleich es dem Aussehen nach unverändert ist, so hat es doch durch das Schmelzen eine Veränderung erlitten; denn es ist nach demselben weit auflöslicher in Alkohol und Aether, als es zuvor war; und die Auflösung in Aether oder Schwefelkohlenstoff trocknet zu firnissartigen Massen ein ohne Zeichen einer Krystallisation. Es wird bei 287° zerstört, bildet dabei etwas, aber auffallend wenig, Gas, so wie eine geringe Menge eines ölartigen Körpers, aber eine ziemlich grosse Menge Kohle. In freier Luft erhitzt, geräth es in Brand und brennt fort, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen.

Das Resultat einer von Zeise vorgenommenen Analyse war, dass seine elementare Zusammensetzung $C_5\ H_{16}$ ist. Das Carotin ist also wenigstens polymer mit Terpentinöl und den dahin gehörigen Stoffen, ein in mehrfacher Hinsicht gewiss interessanter Umstand. Trocknes Chlorgas wirkt nicht auf trocknes Carotin; aber bei Gegenwart von Wasser wird dasselbe durch Chlor in einen schneeweissen, in Wasser unlöslichen, in Aether und Schwefelkohlenstoff auflöslichen, chlorhaltigen Körper verwandelt. Die Auflösungen geben bei dem Eindampfen nur eine spröde, harzartige, farblose und völlig unkrystallinische Masse.

LXX.

Ueber das Proteïn.

Von

Mulder.

(Aus einem Briefe des Hrn. Prof. Dr. R. Fresenius an Erdmann, d. Wiesbaden d. 21. März 1847.)

Gestern erhielt ich einen Brief von Hrn. Prof. Mulder, welcher in Hinsicht auf die Proteïnfrage so interessante Neuigkeiten enthält, dass ich nicht säume, Ihnen darüber Mittheilung zu machen, zumal mir Hr. Prof. Mulder dazu nicht allein die Erlaubniss gegeben hat, sondern da es sogar in seinem Wunsche liegt, seine Resultate in einem deutschen Journale veröffentlicht zu sehen.

Ich erlaube mir, die betreffenden Stellen des Mulder'schen Briefes in wörtlicher Uebersetzung folgen zu lassen:

„Meine letzten Untersuchungen waren, wie Sie wissen, auf das Proteïn gerichtet. Ich gestehe frei und offen, dass die darin enthaltene Schwefelmenge grösser ist, als ich gedacht hatte. — Aber ich war sehr erstaunt, dass man nichts von der Qualität gesagt hat. Es war immer nur die Rede von *dem* Schwefel, der unter dem Einflusse eines Alkali's essigsaures Bleioxyd schwärze. Aber siehe da, es enthält Schwefel, der diess nicht thut.

„In der That, alles Proteïn enthält eine *veränderliche* Menge unterschweflige Säure, das Proteïn aus Fibrin z. B. 1 p. C., — man kann diese Quantität *vermindern* und *vermehren*, — es ist überaus einfach nachzuweisen, dass es wirklich unterschweflige Säure ist, hervorgebracht durch die Einwirkung des Alkali's auf das Albumin etc., — der Schwefel und Phosphor sind im Albumin, der Hornsubstanz, dem Fibrin als Amide enthalten, als $S, N_2 H_4$ und $P_2, N_2 H_4$. Indem sich $2 (S, N_2 H_4)$ mit $2 H_2 O$ umsetzen, entsteht $S_2 O_2$, von welcher sich ein Theil mit dem Proteïn verbindet, und $2 N_2 H_6$, welche sich entwickeln. — Sowie der Schwefel abgeschieden wird, entwickelt sich Ammoniak. — Ich habe durch die gewöhnlichen Mittel, mit denen man sich unterschweflige Säure verschafft, Verbindungen von $S_2 O_2$ mit Proteïn hervorgebracht, in welchen genau dieselbe Menge Schwefel enthalten ist' wie im Albumin, dem Fibrin etc.; in dem Falle vertritt $\frac{1}{2} S_2 O_2$ 1 Aeq. $S, N_2 H_4$.

„Fleitmann's Stickstoffbestimmungen sind zu hoch. Ein Proteïn, welches 1,4 p. C. Schwefel als $S_2 O_2$ enthält, liefert nur 14,4 p. C. Stickstoff. Durch die sogenannte qualitative Methode der Stickstoffbestimmung ist es unmöglich, den Stickstoff in Substanzen zu bestimmen, in denen der Kohlenstoff so schwer verbrennt.

„Suchen wir nun die Zusammensetzung des Proteïns in den alten Analysen ($C = 75,12$):

Proteïn aus Albumin.		Reducirt nach Abzug des S und des mit demselben zu $S_2 O_2$ verbundenen O.	
C	53,7	53,7	54,9
H	6,9	6,9	7,0
N	14,4	14,4	14,7
O	23,6	22,9	23,4
S	1,4*)		
	100,0	97,9	100,0.

Albumin**).		Reducirt (in obigem Sinne) für $S, N_2 H_4$.	
C	53,6	53,6	55,1
H	7,0	6,9	7,0
N	15,7	14,5	14,9
O	22,3	22,3	23,0
S	1,4		
	100,0	97,3	100,0.

*) Nach Fleitmann.

**) „Ich habe vor der Hand die kleine Menge Phosphor weggelassen, unten wird für diesen ein schlagendes Beispiel angeführt werden."

Kuhhufen.		Reducirt für $S, N_2 H_4$.	
C	50,2	50,2	55,2
H	6,8	6,3	6,9
N	17,3	13,3	14,7
O	21,1	21,1	23,2
S	4,6		
	100,0	90,9	100,0.

„Ich wähle nur diese Beispiele, um zu zeigen, dass die *schwefelfreie* Substanz dieselbe ist, wenn man ihre Verbindungen mit $S_2 O_2$ oder $S, N_2 H_4$ reducirt.

„Das Fibrin giebt in der That mehr Sauerstoff und dieselbe Substanz findet sich im Legumin und in dem Kuhhorn.

Fibrin.		Reducirt für $S, N_2 H_4$.	
C	52,7	52,7	53,8
H	6,9	6,8	6,9
N	15,5	14,6	14,9
O	23,9	23,9	24,4
S	1,0		
	100,0	98,0	100,0.

Horn.		Reducirt für $S, N_2 H_4$.	
C	50,1	50,1	53,8
H	6,8	6,3	6,8
N	16,2	13,2	14,2
O	23,5	23,5	25,2
S	3,4		
	100,0	93,1	100,0.

Legumin aus grünen Erbsen (nach Norton's Analysen).		Reducirt für $S, N_2 H_4$ u. $P_2 N_2 H_4$.	
C	50,8	50,8	53,6
H	6,6	6,3	6,8
N	15,6	13,9	14,7
O	23,8	23,8	25,0
S	0,8		
P	2,4		
	100,0	94,8	100,0.

„Für diesen Augenblick liefere ich Ihnen keine weiteren Formeln, aber ich glaube, dass unsere Kenntniss der fraglichen Körper vorzuschreiten beginnt."

LXXI.
Ueber Thonerdegehalt der Pflanzen.

Vom
Fürsten zu *Salm-Horstmar.*

Da sich in neuerer Zeit mehrere Zweifel gegen den Thonerdegehalt der Pflanzen erhoben haben, Berzelius aber anführt, dass sich in *Lycopodium complanatum* und in *Helleborus niger* Thonerde finden soll, so veranlasste dieses den Verfasser, genannte Pflanzen und einige andere auf Thonerde zu prüfen.

Es wurde *Lycopodium complanatum*, im Februar gesammelt, eine halbe Stunde mit destillirtem Wasser gekocht, das Filtrat in der Platinschale abgedampft, der gelbe Gummirückstand zu Asche verbrannt, diese mit Salzsäure aufgelöst, zur Trockenheit abgedampft, wieder in Salzsäure gelöst, filtrirt, das Filtrat mit Salmiak versetzt, mit reinem Ammoniak gefällt, der Niederschlag in wenig Salzsäure gelöst, in der Platinschale mit Aetzkalilauge im Ueberschuss digerirt und filtrirt. Das Filtrat gab mit Salmiak einen Niederschlag von Thonerde und phosphorsaurer Thonerde.

Hierauf wurden 0,35 Grammen Asche von den grünen Theilen dieses Lycopodiums mit Salzsäure in Glas behandelt, wobei kein Aufbrausen stattfand, die Lösung zur Trockenheit abgedampft in der Platinschale, die Masse mit Salzsäure gut durchfeuchtet, nach einiger Ruhe in Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat mit Salmiak versetzt, mit reinem Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen, feucht von dem Filter genommen und in Salzsäure gelöst, in einem Platintiegel reichlich mit Aetzkalilauge versetzt und warm digerirt, wodurch sich der grösste Theil auflöste, filtrirt, das Filtrat mit Kieselfeuchtigkeit versetzt und bis zum Sieden erhitzt in einem Glasgefässe, der gewaschene Niederschlag feucht in Salzsäure gelöst, in Platina zur Trockenheit abgedampft, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden war, mit Salzsäure durchfeuchtet, mit Wasser behandelt und die Kieselerde abfiltrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak gefällt; der Niederschlag, gut gewaschen, geglüht und gewogen, gab:

0,135 Grm. Thonerde,

woraus folgt, dass die Asche 38,5 p. C. Thonerde enthielt. Diese Thonerde vor dem Löthrohre auf Kohle geglüht, mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und wieder geglüht, färbte sich schön blau.

In dieser Asche wurden ferner 16 p. C. in Kalilauge auflösliche Kieselerde und nur 6 p. C. Kalkerde gefunden. Die übrigen Bestandtheile waren Talkerde, Kali, Natron, Mangan, Eisen, Phosphorsäure und Schwefelsäure, sie wurden aber nicht näher bestimmt. Der Wasserauszug reagirte nicht alkalisch.

Dieses Lycopodium war auf einem gelben, thonhaltigen, sandigen Heideboden gewachsen, der nur eine Spur von Humus enthielt.

Ferner wurden 0,35 Grm. Asche von *Juniperus communis*, der unmittelbar neben dem Lycopodium wuchs, auf Thonerde geprüft. Die Asche war aus den reich mit Nadeln besetzten Spitzen der Zweige bereitet. Es fand sich zwar ein entschiedener Thonerdegehalt darin, aber die Menge betrug noch kein Milligramm. Kieselerde enthielt sie nur 2,5 p. C., aber 28,5 p. C. Kalkerde.

Es wurden ferner in 0,5 Grm. Asche von *Erica vulgaris*, welche gleichfalls unmittelbar neben dem *Lycopodium complanatum* wuchs, eine geringe, aber doch wägbare Menge Thonerde und 17 p. C. in Kalilauge auflösliche Kieselerde gefunden. Nur die feinen, mit Blättchen reich besetzten Spitzen der Zweige wurden zu dieser Untersuchung angewandt.

Ferner wurden Blätter von *Helleborus niger* in Asche verwandelt und gleichfalls Thonerde darin gefunden. Die Asche war sehr reich an Kalkerde.

Die Pflanze war auf einem humusreichen Gartenboden gewachsen.

Von *Pinus sylvestris* wurden frisch vom Baume genommene Nadeln in Asche verwandelt, aber keine Spur von Thonerde darin gefunden. Der Standort des Baumes war ein guter Sandboden.

Es unterliegt hiernach wohl keinem Zweifel, dass gewisse Pflanzen Thonerde enthalten.

Der beachtungswerthe Umstand, dass die Asche von *Lycopodium complanatum* über 38 p. C. Thonerde, der unmittelbar daneben gewachsene *Juniperus communis* aber nur eine Spur von Thonerde enthielt, während viele Pflanzen, nach neueren Analysen,

keine Thonerde enthalten, scheint zu der Vermuthung zu berechtigen, dass die Wurzeln der Thonerde enthaltenden Pflanzen entweder eine eigenthümliche katalytische Kraft auf die sie berührenden Thonerdeverbindungen ausüben, oder eine Säure ausscheiden; denn wären Thonerdeverbindungen des Bodens für sich allein auflöslich in den Bestandtheilen der Erdfeuchtigkeit, so würden sie auch wohl von andern Pflanzen eingesogen.

Diese Betrachtung veranlasste den Verfasser, die Wurzeln von *Lycopodium* und *Juniperus* auf saure Reaction zu prüfen, und er fand, dass die ganz frischen, unverletzten feineren Wurzeln von *Lycopodium complanatum*, frei von Erde, auf angefeuchtetes Lakmuspapier gelegt — sauer reagiren, während die Wurzeln von *Juniperus communis* diese Reaction nicht geben.

LXXII.

Ueber Arsenik- und Phosphorgehalt des Eisens.

Vom

Conservator und Professor Dr. **Schafhäutl** in München.

Das wiederholte Auffinden von Arsenik in Eisenerzen durch Hrn. Prof. Walchner hat viel Aufsehen gemacht (obwohl der Arsenikgehalt der meisten Eisenerze schon früher bekannt war) und endlich zur Entdeckung eines Arsenikgehaltes selbst in den Niederschlägen der Mineralwässer geführt. So hat z. B. Ludw. Andreas Buchner jun. in dem Bodensatze der Kissinger Quelle nicht nur Arsenik gefunden, sondern in andern ähnlichen Niederschlägen baierischer Quellen sogar Kupfer und Zinn, worüber er bald selbst das Nähere bekannt machen wird.

Während meiner Reisen in England, Frankreich und Spanien von 1833 bis 1842 hatte ich die meisten englischen, französischen und schwedischen Eisenerze, Gusseisen-, Stabeisen- und Stahlsorten analysirt, wobei sich ein nur selten fehlender Arsenik-, Antimon-, Zinn- und Phosphorgehalt ergab. An den Zinn- und Antimongehalt in Roheisensorten hatte wohl früher noch Niemand gedacht.

Im Jahre 1839 trug ich die Ergebnisse meiner analytischen Untersuchungen in einer der Sitzungen der englischen Naturforscher zu Birmingham vor, und im *London and Edinburgh Philosophical Magazine*, Jahrg. 1839—1840, machte ich einen Aufsatz über denselben Gegenstand bekannt, welcher in diesem Journale für praktische Chemie Bd. 19—21 in seiner ganzen Ausdehnung in's Deutsche übertragen wurde. Auf S. 129 des 21. Bandes heisst es wörtlich: „Kaum bei irgend einem analytischen Verfahren ist die Anwesenheit elektro-negativer Metalle mehr übersehen worden, als bei den Analysen von Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen. Die besten schwedischen Eisensorten enthalten eine beträchtliche Menge Arsenik und das berühmte englische Low-Mooreisen enthält noch mehr. Beim Schmieden des besten englischen Gussstahles (aus Dannemoraeisen verfertigt) verflüchtigt sich Arsenik und kann sehr bald am Geruch erkannt werden, und die Schmiede, welche Low-Mooreisen verarbeiten, beklagen sich häufig über den unangenehmen Geruch während des Schmiedens, den sie Schwefelgeruch nennen und der ihnen oft geschwollene Lippen verursache. Aus diesem Grunde übertrifft das Low-Mooreisen alles andere englische Eisen an Härte und Zähigkeit. Dasselbe Eisen ist wegen seiner Eigenschaft bekannt, sich leicht in Stangenstahl zu Kutschfedern umwandeln zu lassen, obwohl es keinen höheren Grad von Umwandlung (Cementation) verträgt. Bekanntlich ist Wootz oder indischer Stahl eben so wohl als Gussstahl, welcher aus Dannemoraeisen bereitet wurde, ganz besonders zu Schneideinstrumenten geeignet, welche eine äusserst scharfe und feine Schneide erfordern. Aber in solchen Fällen, wo eine grosse *Zähigkeit* ohne ein besonders feines Korn erforderlich ist, oder wo der Stahl in einem hohen Hitzgrade und in grossen Massen geschweisst werden soll, dazu ist das berühmte russische, in England sogenannte CCNDeisen (aus den Eisenwerken der Familie v. Demidoff zu Nischnetagilsk, 21 Meilen von Katharinenburg) weit vorzuziehen, welches ausser Silicium und Mangan auch eine bedeutende Quantität Phosphor enthält."

Aus Obigem geht hervor, dass das schwedische Dannemoraeisen neben seiner Eigenthümlichkeit, die es durch das rasche Frischverfahren erhält, einen Theil seiner guten Eigenschaften auch dem darin enthaltenen Arsenikeisen verdankt. Ich habe ein

ähnliches Eisen für solchen Stahl auch auf künstlichem Wege zu erzeugen gelehrt, wovon der Artikel *Stahl* in dem zunächst erscheinenden Bande der Prechtl'schen technologischen Encyklopädie das Nähere berichten wird.

Neben *Arsenik* in englischem und französischem Roheisen und Eisensort habe ich das Vorkommen von Antimon und Zinn in einigen englischen Roheisenarten in der oben citirten Abhandlung zuerst nachgewiesen.

Ein Jahr später machte Wöhler gleichfalls die Bemerkung: „Im Roheisen scheint häufiger Arsenik vorzukommen, als man vermuthet" etc., und es ist in diesem Journale Bd. 21, S. 232 dabei auf meine Abhandlung hingewiesen worden.

Um dieselbe Zeit machte in Bezug auf die berüchtigte Laffarge'sche Vergiftungsgeschichte der Franzose Couërbe die Erfahrung, dass alle Eisenoxyde mehr oder weniger Arsenik enthalten. Ich besprach denselben Gegenstand in einem englischen medicinischen Journale, „*The Lancet*", 1840, *p.* 336, und erklärte, dass das in der neueren Zeit in Menschenknochen gefundene Arsenik höchst wahrscheinlich von den *Eisengefässen* herrühre, in welchen unsere Speisen gekocht und aufbewahrt würden, zum Theil mit von *eisernen Werkzeugen*, Messern, Gabeln, Löffeln u. dgl., welche immer mehr oder weniger von den Speisen angegriffen würden. Ich unterstützte da meine Behauptung durch Beobachtungen und Experimente. In Menschenknochen aus einer Zeit, wo noch Gefässe aus *Bronze* im Gebrauche waren, konnte ich trotz aller Bemühungen keine Spur von Arsenik, wohl aber von *Kupfer* entdecken. Ferner bei consequent fortgesetzten Versuchen an Hunden, die ich täglich mit einer genau gewogenen und analysirten Quantität von überbasischem arseniksaurem Eisenoxyde bis zu ihrem Tode fütterte, ergab sich nicht nur, dass die Knochen einen nicht unbedeutenden Gehalt an Arsenik zeigten, sondern dass das in den sorgfältig gesammelten Excrementen enthaltene Eisenoxyd noch *basischer* geworden war. In demselben Aufsatze berief ich mich auf eine Erfahrung, welche ich in dieser Beziehung in unserem baierischen Vorgebirge an der Familie eines Arbeiters gemacht, welche an einer obwohl sehr langsam, doch mit aller Bestimmtheit zunehmenden Abmagerung litt. Ich untersuchte den eisernen Kessel, in welchem die tägliche gemeinsame Speise gekocht wurde, und

rieth, ihn zu entfernen. Das Blech des Kessels war wirklich sehr schiefrig, zeigte überall, dass es sich nur schwierig unter dem Hammer behandeln liess, und enthielt wirklich eine bedeutende Quantität Arsenik, die ich jedoch damals ihrem Gewichte nach nicht genau bestimmte. Vergebens bemühte ich mich, die Schmiede aufzufinden, aus welcher der Kessel hervorgegangen war, da die bekannten Eisenerze in diesem Gebirge kein Arsenik enthalten.

Der Phosphor findet sich nicht weniger häufig in Eisenerzen sowohl, als in dem daraus erblasenen Roheisen. Der Phosphor ist bisher sehr häufig übersehen worden, weil bei manchen Eisensorten der grösste Theil desselben während der Auflösung in Salzsäure als Phosphorwasserstoff und in einer noch unbekannten gasförmigen Verbindung entweicht, welche weder von Quecksilber- noch Silbersalzen zerlegt wird. Ich will zum Schluss dieser Bemerkungen noch eine Methode angeben, durch welche man den gasförmigen, mit dem Wasserstoffgase entweichenden Phosphor u. dgl. sehr einfach und direct bestimmen kann.

In den durchbohrten Korkstöpsel einer gewöhnlichen Entbindungsflasche schiebe man ein etwa 3 Zoll langes Glasröhrchen, vorn an der Spitze etwas zusammengezogen, gleich dem einer gewöhnlichen Spritzflasche. Diess Röhrchen dient als Brenner für das entweichende Wasserstoffgas. Es muss jedoch über dem Stöpsel bei etwa $\frac{1}{3}$ seiner Länge seitwärts gebogen werden, so dass es einen Winkel von 25—30° mit dem Horizont mache.

In derselben Richtung man befestige man eine gegen 12 Zoll lange und gegen $\frac{1}{2}$ Zoll weite, an beiden Enden offene Glasröhre, so dass ihre untere Mündung höchstens in einer Linie Entfernung von der des Brenners zu stehen kommt. Unter diess untere Ende der Glasröhre setzt man ein Porcellantiegelchen.

Die Entwickelungsflasche wird hierauf mit mässig verdünnter Salzsäure so weit gefüllt als möglich, ohne ein Uebersteigen der Flüssigkeit besorgen zu müssen, dann das gröblich zerstossene zu untersuchende Eisen hineingebracht und der Gasstrom angezündet, sobald der grösste Theil atmosphärische Luft aus der Flasche ist. Sobald man nun das Flämmchen des brennenden Wasserstoffgases gegen die untere Mündung der eben beschriebenen geneigten Röhre bringt, entsteht ein Luftzug in derselben,

wodurch das Flämmchen grösstentheils hineingerissen wird. Alle nicht flüchtigen Verbrennungsproducte, auch sogar das entstandene Wasser u. dgl., condensiren und sammeln sich in dieser geneigten Röhre und fliessen dann in Tropfen in das untergesetzte Tiegelchen herab. Ein Theil der entstehenden Phosphorsäure setzt sich gewöhnlich schon in fester Gestalt am untern Theile der glühenden Glasröhrenmündung an, und es ist merkwürdig, dass man auf diese Weise in der Regel sogar ein genaueres quantitatives Resultat erhält, als wenn man das Gas über glühendes Kupferchlorid oder Schwefelkupfer leitet. Durch grössere oder geringere Neigung der Röhre kann man den Luftzug verstärken oder schwächen. Mehr werde ich darüber in einer analytischen Arbeit über unsere deutschen Roheisensorten sagen, welche erscheinen wird, sobald ich Zeit finden kann, sie für den Druck auszuarbeiten.

LXXIII.

Ueber das Verhalten des metallischen Zinks gegen Quecksilberauflösungen.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Academie.)

Das Zink fällt vollständig das Quecksilber aus den Auflösungen des salpetersauren und schwefelsauren Quecksilberoxyds, nachdem in diesen durch Salpetersäure und Schwefelsäure die Fällung der basischen Salze verhindert worden ist. Das Quecksilber scheidet sich als graue Kügelchen aus, ohne sich mit dem Zinke zu verbinden.

Gegen eine Quecksilberchloridauflösung verhält sich zwar Zink eben so; hat man aber zu derselben Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so wird die in die Auflösung gelegte Zinkstange blank und glänzend. Es findet dabei keine Gasentwickelung statt, nur

einige Gasblasen adhäriren beständig an der blanken Oberfläche des amalgamirten Metalls. Das Quecksilber wird nur unvollständig aus der Auflösung gefällt, aber nicht als ein Niederschlag von grauen Kügelchen, sondern es verbindet sich mit dem Zinke; und selbst nach mehreren Tagen kann in der Auflösung durch Reagentien die Gegenwart des Quecksilbers nachgewiesen werden. — Der Erfolg erscheint noch sonderbarer, wenn man eine Zinkstange in Chlorwasserstoffsäure legt und eine Quecksilberchloridauflösung hinzugiesst, wenn die Gasentwickelung sehr stark im Gange ist. Dieselbe hört dadurch plötzlich auf, das Zink wird blank und glänzend und das Quecksilber ist nach mehreren Tagen nur unvollständig aus der Auflösung ausgeschieden.

Es ist nothwendig, dass, wenn das amalgamirte Zink sein merkwürdiges Verhalten gegen Quecksilberchloridauflösung behalten soll, freie Säure zugegen sein muss. Es ist hierbei gleichgültig, ob diese freie Säure Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure sei, welche letztere beide bekanntlich das Quecksilberchlorid nicht zersetzen können. Hat man Zink mit diesen Säuren übergossen, so hört die stürmische Entwickelung von Wasserstoffgas und Stickstoffoxydgas sogleich auf, wenn Quecksilberchloridauflösung hinzugefügt wird.

Das Eisen fällt das Quecksilber aus den Auflösungen seiner Oxydsalze so vollständig wie das Zink, und auch aus einer Quecksilberchloridauflösung wird das Metall vollständig durch Eisen ausgeschieden, und ein Zusatz von Chlorwasserstoffsäure hemmt weder die Gasentwickelung, noch die Ausscheidung des Quecksilbers. Da das Eisen sich nicht amalgamirt, so erfolgt die Ausscheidung des Quecksilbers als ein Niederschlag von Kügelchen.

Während das Zink aus einer salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung das Quecksilber vollständig ausscheidet, ist es nicht im Stande, das Quecksilberchlorür, selbst im frisch gefällten Zustande, bei Gegenwart von Wasser zu zerlegen. Die Unlöslichkeit des Salzes kann in sofern wohl nicht die Ursache dieser Erscheinung sein, da bekanntlich das Chlorsilber sehr leicht durch Zink bei Gegenwart von Wasser zersetzt wird. — Auch das unlösliche schwefelsaure Quecksilberoxydul wird bei Berührung mit Wasser durch Zink nicht reducirt; nach mehreren Tagen amalgamirt sich indessen das Zink ein wenig, besonders bei Gegenwart von etwas freier Schwefelsäure.

LXXIV.

Ueber die Steinsalzablagerung bei Stassfurth und über das Vorkommen des Boracits als Gebirgsart im dortigen Steinsalzgebirge.

Von

Karsten.

(Ber. d. Berl. Academie.)

Die Reichhaltigkeit der Salzsoole aus dem Soolbrunnen der Saline zu Stassfurth — sie enthält 17,16 p. C. Rohsalz — und das Gebirgsverhalten in der Umgebung der Saline liessen es nicht bezweifeln, dass die Steinsalzablagerung, aus welcher der Soolbrunnen genährt wird, ganz in der Nähe desselben anzutreffen sein werde. Der Hauptbrunnen ist 171,5 Fuss tief; er steht 34,5 Fuss in Alluvialschichten und im Schuttgebirge, welches die Bode aufgehäuft haben mag, denn der Brunnen liegt ganz nahe am rechten Ufer des Flusses. Die folgenden 137′ sind in milden, thonigen, rothgefärbten Sandsteinschichten des bunten Sandsteins niedergebracht. In einer Entfernung von nur 170 Fuss von diesem Soolbrunnen ward im Jahr 1839 zur Niederbringung eines Bohrlochs geschritten, um die Steinsalzablagerung aufzusuchen. Der zu diesem Zweck abgeteufte Bohrschacht erreichte eine Tiefe von 62 Fuss, worauf das weitere Abteufen eingestellt und zur Bohrarbeit geschritten ward, weil man feste, zum Bohren geeignete Gebirgsschichten in jener Tiefe angetroffen hatte. Die Alluvialschichten haben im Bohrschacht eine Mächtigkeit von 26 Fuss; die folgenden 36 Fuss stehen schon in einem roth gefärbten, glimmerreichen Thon, welcher unbezweifelt zum bunten Sandstein gehört. Die Hängebank des Bohrschachts liegt 221 Fuss über dem Meer. In dem Bohrloch wurden die Schichten des bunten Sandsteins in einer Mächtigkeit von 520′ 2″ durchbohrt, dann folgte, 67′ 5½″ mächtiger, milder Gips, worauf der Anhydrit angetroffen und in einer Gesammtmächtigkeit von 147′ 9¼″ durchbohrt ward. Das Bohrloch hatte jetzt eine absolute Tiefe von

797′ 5″ oder eine Tiefe unter dem Meeresspiegel von 576′ 5″ erreicht und stand

26	Fuss	—	Zoll	in Alluvialschichten,
556	„	2	„	im bunten Sandstein,
67	„	5½	„	im Gips,
147	„	9½	„	im Anhydrit
797	Fuss	5	Zoll.	

Schon in einer Tiefe von 790′ und 794′ zeigten sich die ersten Spuren von Steinsalz in dem Anhydrit. Als dieser aber in der angegebenen Tiefe von 797′ 5″ durchbohrt worden war, traf man auf 28′ 10½″ mächtige Schichten, deren Beschaffenheit nur nach dem Bohrschmand und nach einzelnen von dem Bohrer abgetrennten und erst bei dem Reinigen des Bohrlochs heraufgebrachten derberen Stücken beurtheilt werden konnte. Dem Anschein nach bestanden sie aus blaugrauen Mergeln, aus weiss und röthlich gefärbtem Gips und aus grauem Kalkstein, welche in ganz unbestimmter und rascher Folge wechselten. Aus dieser 28′ 10½″ mächtigen Schicht, deren nähere Untersuchung ungemein wünschenswerth gewesen wäre, welche aber leider nun nicht eher geschehen kann, als bis man sie in der Folge mit einem neuen Bohrloch oder, noch besser, mit einem Schacht durchörtern wird, rührt unbezweifelt auch ein Fossil her, auf welches erst später, beim Aufräumen des schon im Steinsalz stehenden Bohrlochs, die Aufmerksamkeit gerichtet ward. Dass jene Schichten dem Steinsalzgebirge angehören, ist nicht zweifelhaft; man würde auch wahrscheinlich das Steinsalz in dem Bohrschmand gefunden haben, wenn es nicht durch das Wasser im Bohrloch ausgelaugt worden wäre. Nachdem die Schichten in der Mächtigkeit von 28′ 10½″ durchbohrt waren, traf man das Steinsalzlager in der Bohrlochstiefe von 826′ 3½″, also 605′ 3½″ unter dem Meeresspiegel. In dem Steinsalz ist das Bohrloch bis zur Mitte des Monats December 1846 154′ 5½″ niedergebracht und das Bohrloch hatte bis dahin die Tiefe von 980′ 9″ erreicht.

Schon bei dem Abteufen des Bohrschachtes zeigte sich eine Soole von 7,9 p. C. Rohsalzgehalt, welche nach beendigter Niederbringung des Schachtes bis 18 Fuss unter der Hängebank aufstieg und sich dabei ganz unabhängig von dem Soolenstande im Soolbrunnen verhielt. Als das Bohrloch in den Schichten

des bunten Sandsteins eine Tiefe von 550 Fuss erreicht hatte, war der Rohsalzgehalt bis 12,7 p. C. gestiegen; er nahm schnell bis 18,3 p. C. zu, als der weisse, milde Gips angebohrt worden war, und erhöhte sich in den Anhydritschichten bis 21,8 p. C. Leider ist die chemische Untersuchung und die Vergleichung der Bestandtheile dieser Soole mit denjenigen der Soole in dem nahen Soolbrunnen, deren Rohsalz nur 5,507 p. C. fremde Salze und 94,493 p. C. Kochsalz enthält, versäumt worden. Diess ist besonders deshalb zu bedauern, weil der Rohsalzgehalt der Bohrlochssoole sogar in den festen und geschlossenen Anhydritschichten, in der Bohrlochstiefe von 776′ 9″ fast plötzlich bis 27,401 p. C., also bis zur Sättigung zunahm. Die Freude über die erbohrte reiche Soole, deren specifisches Gewicht, folglich auch deren Rohsalzgehalt noch zunahm, als man das Steinsalz erbohrt hatte, ward jedoch durch die bei der Untersuchung derselben gefundenen Resultate getrübt, indem sich unter den 31,1 p. C. Rohsalz, welche sie enthielt, nur 15,815 Kochsalz befanden, also die grössere Hälfte aus anderen Salzen bestand, unter denen das Chlormagnium mit 12,99 p. C. vorwaltete. Die Soole enthielt also weniger Kochsalz als die aus dem nahen Soolbrunnen von nur 1,13 specifischem Gewicht. Die nicht erwartete und für die Benutzung der Soole sehr ungünstige Beschaffenheit derselben führte zur Untersuchung des eben erst erbohrten Steinsalzes, wobei sich ergab, dass dasselbe aus Kochsalz und Bittersalz bestehe und dass die Verhältnisse beider Salze zu einander sehr veränderlich waren, weil sie ohne Zweifel durch die Bohrlochssoole selbst verändert und theilweise aufgelöst wurden, ehe sie mit dem Bohrlöffel zu Tage gebracht werden konnten. Nur einmal gelang es, einige Stücken Steinsalz in einem anscheinend unveränderten Zustande zu erhalten. Die Analyse ergab die eigenthümliche Zusammensetzung des Salzes zu 10 Mischungsgewichten Kochsalz und 1 Mischungsgewicht wasserfreiem Bittersalz, so dass der *Martinsit* aus 90,73 Kochsalz und 9,27 Bittersalz besteht. Gefunden wurden, nach drei übereinstimmenden Analysen, 90,98 Kochsalz und 9,02 Bittersalz, ohne Rücksicht auf den 0,3 p. C. betragenden, in Wasser unauflöslichen Rückstand, welcher als Gips angesehen ward, bis eine spätere Veranlassung eine genauere Prüfung nothwendig machte, aus welcher sich ergab, dass der unauflösliche Rückstand nur zum geringsten

Theil aus Gips und grösstentheils aus Boracit bestehe. Der Martinsit giebt beim Reiben einen bituminösen Geruch und löst sich mit sehr schwachem Knistern, ähnlich dem Knistersalz von Wieliczka, in Wasser auf.

In der Hoffnung, dass sich die Beschaffenheit des Steinsalzes, also auch die der Soole ändern werde, ward die Bohrarbeit fortgesetzt; obgleich aber das Bohrloch in der Mitte des Decembers 1846 schon 154′ 5½″ im Steinsalz stand, so ist die erwartete Aenderung bis jetzt nicht allein noch nicht erfolgt, sondern das Steinsalz ist sogar ungleich unreiner geworden, als in den oberen Teufen, sowohl hinsichtlich des Gehaltes an Bittersalz, als vorzüglich hinsichtlich der in Wasser unauflöslichen erdigen Beimengungen, welche im Martinsit nur die Höhe von 0,3 p. C. erreichten. Die Einwirkung der Soole im Bohrloch auf das Salz, wodurch dasselbe so mürbe wird, dass es sich zwischen den Fingern zerdrücken lässt, macht es unmöglich, die Zusammensetzung mit Zuverlässigkeit zu ermitteln, um zu erfahren, ob das Salz die Zusammensetzung des Martinsits behalten hat, oder ob ein anderes Verhältniss beider Salze zu einander, durch den vergrösserten Bittersalzgehalt im Steinsalz, eingetreten ist, sich also etwa ein Gemenge von Martinsit mit Bittersalz gebildet haben möge. Nur so viel hat sich ermitteln lassen, dass der in Wasser unauflösliche Rückstand des bitteren Salzes aus den grösseren Bohrlochstiefen so beträchtlich zugenommen hat, dass er bei dem Steinsalz aus 939 Fuss Tiefe 4,37 p. C. betrug. Aus der Tiefe von 959 Fuss fanden sich nur noch 3,85 p. C. erdige Beimengungen bei dem Steinsalz und es hatte den Anschein, als ob dasselbe in grösseren Tiefen wieder reiner werde angetroffen werden. Dieser Rückstand besteht aus Gips, aus Kieselthon (Salzthon, jedoch ohne Spuren von Dolomit) und aus etwas Eisenoxydhydrat. Durch diese Beimengung von Kieselthon und oxydirtem Eisen erhält das Steinsalz das Ansehen eines salzhaltigen Mergelgebirges, welches sich durch die Einwirkung der unreinen Bohrlochssoole in einem fast aufgeweichten Zustande befindet. Ein Boracitgehalt ist in dem unauflöslichen Rückstand von diesem Salz nicht mehr aufzufinden. — Ferner hat sich ergeben, dass der Gehalt der Bohrlochssoole an Bittersalz und an Chlormagnium sehr bedeutend zugenommen hat. Die Bildung des letzteren in der Bohrlochssoole ist sehr problematisch; ohne Zweifel wird sie

durch hinzutretendes Chlorcalcium veranlasst, worauf die Menge von frisch entstandenen Gipsflimmern hindeutet, welche ununterbrochen mit der Soole aus dem Bohrloch hervorkommen. Das zur Zersetzung des Bittersalzes erforderliche chemische Aequivalent an Chlorcalcium muss also in der grösseren Tiefe der Steinsalzablagerung nicht mehr in demselben Verhältniss, in welchem der Gehalt an Bittersalz zugenommen hat, hinzutreten können. Die Bohrlochssoole, aus der Tiefe von 963 Fuss geschöpft, enthielt 33,28 p. C. Rohsalz, in welchem aber nur 7,15 p. C. Kochsalz enthalten sind. Die wesentlichen Gemengtheile des Rohsalzes sind Bittersalz und Chlormagnium. Die Soole war mit Gips und Kieselthon sehr stark verunreinigt und klärte sich erst nach mehrtägiger Ruhe. Der Gehalt des beim Abdampfen der Soole erhaltenen Rohsalzes an Eisenoxydhydrat ist in der Soole nicht als Eisenoxydul an Kohlensäure gebunden vorhanden, sondern als ein salzsaures Eisenoxydul, indem sich durch langes Stehen der geklärten Soole an der Luft basisches salzsaures Eisenoxyd aus derselben absetzte. — Unerklärbar bleibt die grosse Verschiedenartigkeit der Bohrlochssoole von der Soole aus dem nur 170 Fuss davon entfernten Soolschacht, eine Verschiedenartigkeit, welche die Hoffnung rechtfertigt, dass man bei tieferem Niedergehen mit dem Bohrloch endlich das reine Steinsalz antreffen werde.

Die Niederbringung des Bohrlochs in der Steinsalzablagerung hat jedoch nicht ohne Unterbrechung bewerkstelligt werden können. Es zeigte sich nämlich eine so grosse Menge von nachfallendem Gebirge aus den Gebirgsschichten, dass das Bohrloch in Gefahr kam, verschüttet oder verschlämmt zu werden. Deshalb ward es nöthig, zu einer gründlichen Aufsäuberung zu schreiten und die Verröhrung mit Eisenblech vorzunehmen, welche bei der Niederbringung des Bohrlochs vom Tage nieder nur bis zu der Tiefe stattgefunden hatte, wo der Anhydrit angebohrt worden war. Bei dieser Arbeit ergab sich, dass der Nachfall von den Gebirgsschichten herrühren müsse, die unter dem festen Anhydrit in einer Mächtigkeit von 28′ 10½″ durchbohrt worden waren und welche oben als zum Steinsalzgebirge gehörend bezeichnet worden sind. Bei dieser Aufsäuberarbeit, welche, wegen des ununterbrochen fortdauernden Nachfallens der zum Steinsalzgebirge gehörenden Bildungen, nicht ohne grosse Sorgfalt

und Zeitaufwand vollbracht werden konnte, bemerkte man unter dem Nachfall ein derbes Fossil, welches sich durch seine schöne, reine, weisse — fast schneeweisse — Farbe auszeichnete. Ob es früher, beim Durchbohren der zum Salzgebirge gehörenden Schichten, schon in dem Bohrmehl — wie wahrscheinlich — vorgekommen ist, hat sich nicht mehr ermitteln lassen. Diess Fossil ward in grösseren und kleineren Stücken zu Tage gebracht. Es veränderte seine schneeweisse Farbe sehr bald in eine schmuzig-weisse oder vielmehr in eine lichte gelblich-weisse Farbe. Das specifische Gewicht ergab sich zu 2,9134 (bei 12° C.), Härte zwischen 4 und 5. Das äussere Ansehen des Fossils stimmt fast mit dem des weissen Kalksteins überein. Qualitative Untersuchungen ergaben, dass es Boraxsäure, Bittererde, kein Wasser und etwas kohlensaures Eisenoxydul nebst einer nicht bestimmbaren Menge von Eisenoxydhydrat enthalte. Bei der quantitativen Analyse, welche zur Bestimmung der Menge der Boraxsäure nicht anders als durch Verflüchtigung derselben mittelst concentrirter Flusssäure und Schwefelsäure ausgeführt werden konnte, ward folgende Zusammensetzung des Fossils ermittelt:

29,48	Bittererde,
69,49	Boraxsäure,
1,03	kohlensaures Eisenoxydul, mit Spuren von kohlensaurem Manganoxydul und von Eisenoxydhydrat
100,00.	

Das Fossil hat also genau die Zusammensetzung des Boracits, der bis jetzt nur krystallisirt im Gips bei Lüneburg und zu Segeberg in Holstein gefunden worden ist. Dieser derbe Boracit löst sich in verdünnter Salz- und Salpetersäure, auch in verdünnter Schwefelsäure leicht auf; die Auflösung in concentrirter Flusssäure erfolgt ebenfalls ohne Anwendung äusserer Wärme. Mit kohlensaurem Natron geschmolzen, bleibt beim Auflösen des geschmolzenen Gemenges in Wasser noch ein Theil der Boraxsäure an die Bittererde gebunden zurück. Der Rückhalt ist um so grösser, je geringer das Verhältniss des kohlensauren Natrons zum Boracit genommen wird. Ob den basischen Salzen eine bestimmte Zusammensetzung zukommt, ist nicht untersucht worden.

Der derbe Boracit hat häufig ein zerfressenes Ansehen auf der Oberfläche. Die Bruchfläche ist dicht und eben, zuweilen sogar von erdigem Ansehen, letzteres jedoch nur auf der nicht frisch geschlagenen Bruchfläche, wenn dieselbe längere Zeit der

Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen ist. Unter den zu Tage geförderten Stücken befinden sich einige, deren Oberflächen mit kleinen Steinsalzwürfeln bekleidet sind. Ein ganz besonders merkwürdiges Verhalten ward bei einem Stück dieses derben Boracits bemerkt, indem sich beim Aufschlagen desselben ein breitgedrückter Abdruck von einer grossen trichterförmig-treppenartigen Kochsalzkrystallgruppe zeigte, deren Wände zum Theil noch mit den Steinsalzwürfelchen besetzt waren, zum Theil aber durch später erfolgtes Wiederauflösen der Salzwürfel in Wasser nur noch die Räume und Eindrücke zeigten, welche früher von den Salzkrystallen erfüllt gewesen sein mussten.

Die beträchtliche Menge von derbem Boracit, welche aus dem geringen räumlichen Inhalt des nur 4 Zoll weiten Bohrloches zu Tage gebracht worden ist, berechtigt zu der Voraussetzung, dass der Boracit, wenigstens in der Stassfurther Salzablagerung, wesentlich an der Zusammensetzung des Steinsalzgebirges Theil nimmt. Die mechanische Beimengung von Boracit in dem Martinsit wird daraus erklärbar. Ist schon das Vorkommen des Boracits als Gebirgsart in gewiss nicht beschränkter Ausdehnung an sich eine interessante Thatsache, so gewinnt dasselbe noch dadurch an Interesse, dass die enge Verbindung der Boraxsäure-Exhalationen in Italien und aus den Boraxseen in Tibet dadurch eine sehr schöne Erläuterung erhält. Es ist zu erwarten, dass man den derben Boracit auch auf anderen Steinsalzlagerstätten auffinden wird, indem er, bei seiner äusseren Aehnlichkeit mit Kalkstein, leicht verkannt oder übersehen worden sein mag. Die das Vorkommen des Boracits in der Steinsalzablagerung zu Stassfurth begleitenden Erscheinungen geben übrigens Zeugniss von einem grossen Umbildungsprocess, der nach der bereits erfolgten Bildung des Steinsalzgebirges dort stattgefunden haben muss.

LXXV.

Mineralanalysen.

Zusammensetzung einiger Zeolithe.

Von

E. Riegel.

Die Analysen wurden, bis auf die des *Prehnits*, durch Aufschliessen mit Salzsäure ausgeführt, dieser jedoch mit kohlensaurem Natron und zur Alkali-Bestimmung mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossen. Der Gang der Analysen war der gewöhnliche.

	I. Skolezit von Niederkirchen. 1.	2.	II. Mesotyp von Niederkirchen.	III. Natrolith von Hoegau.
Kieselsäure	48,16	48,00	46,65	48,05
Thonerde	23,50	24,36	27,40	25,80
Eisenoxyd	—	—	—	2,10
Kalkerde	14,50	13,95	9,26	—
Natron	0,30	0,35	4,91	15,75
Wasser	13,50	13,60	12,00	9,00
	99,96	100,26	100,22	100,70

	IV. Stilbit von Niederkirchen. 1.	2.	V. Analcim von Niederkirchen, nach Riegel. 1.	2.	nach Leonhard*). 1.	2.
Kieselsäure	58,33	58,40	57,50	56,12	45,50	42,500
Thonerde	6,66	7,15	23,15	24,00	30,00	30,500
Kalkerde	17,16	16,80	5,63	5,82	19,48	22,574
Kali	—	—	—	—	—	0,024
Eisenoxyd	0,26	0,20	0,10	0,15	—	0,040
Natron	1,62	1,62	6,45	6,45	—	—
Wasser	14,50	14,50	8,00	8,00	5,00	5,000
	98,53	98,67	100,83	100,54	99,98	100,638

	VI. Osmelith von Niederkirchen. 1.	2.	3.	VII. Faserprehnit. 1.	2.	Dichter Prehnit von Niederkirchen. 1.	2.
Kieselsäure	58,33	59,14	58,00	47,75	47,20	47,40	47,50
Thonerde	13,85	7,10	8,33	24,00	25,36	24,75	25,15
Kalk	10,42	14,85	18,30	21,84	22,08	23,30	22,00
Eisenoxyd	1,15	0,90	0,90	3,85	3,40	3,00	3,15
Manganoxyd	—	—	0,12	Spur	—	—	—
Wasser	16,10	17,40	15,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	99,85	99,39	100,65	99,44	100,04	100,45	99,80.

(Jahrb. f. prakt. Pharm. XIII, S. 1.)

*) Dies. Journ. XXIV, S. 409.

Nickelarsenikglanz.

Von

Wackenroder.

Das Mineral stammt aus den Privatgruben bei Oelsnitz im sächsischen Voigtlande. Es ward gefunden in einem der Grauwackenformation angehörenden Grünstein, theils in derben, theils in schmalen Trummen, theils eingesprengt in der Ausfüllungsmasse eines Ganges, der früher auf Kupfererze angebaut wurde.

Das Mineral hat frisch einen bleigrauen Bruch, läuft röthlichgrau an und ist stellenweise mit Nickelblüthe beschlagen. Dasselbe war so mit Spatheisenstein durchwachsen, dass es zu dem Behuf der Analyse nicht davon getrennt werden konnte. Die letztere, von Hrn. Ludwig ausgeführt, ergab:

Nickel	20,937
Arsenik	35,258
Schwefel	8,903
Blei	0,289
Eisenoxydul	8,260
Manganoxydul	1,023
Kalk	12,578
	87,248 feste Theile.

Kobalt war nicht zugegen.

Die drei letzten Bestandtheile gehören offenbar zu dem Spatheisenstein; vielleicht ist aber Eisen dem Glanze anzurechnen. Wird die zu den letzten Basen gehörige Kohlensäure berechnet, so findet man 15,567 Th., im Ganzen also 102,815 p. C. Der Glanz selbst würde bestehen aus: $NiS_2 + 2 NiAs$ *):

	Gefunden.	Berechnet.
Nickel	32,18	32,70
Arsen	54,20	55,44
Schwefel	13,62	11,86
	100,00	100,00.

(Arch. d. Pharm. 1847, S. 288.)

Stiblith.

Von

Blum und **Delffs.**

Der Stiblith kommt bei Losacio in Spanien, Felsoebanya und Kremnitz in Ungarn, Goldkronach in Baiern, in der Grube

*) As = 937,5.

Carmen in Zacualpan in Mexico vor. Er bildet derbe Massen, welche dicht bis feinkörnig erscheinen; stellenweise porös und fein zerklüftet. Härte 5,5. Spec. Gewicht 5,28. Undurchsichtig, fettglänzend bis matt. Schwefel-, citronen-, strohgelb bis gelblich-weiss, an einzelnen Stellen pomeranzengelb, gelblich-grün, braungelb bis braun. Strich gelblich-weiss, glänzend. Für sich vor dem Löthrohre auf Kohle nicht reducirbar, leicht mit Soda. Er besteht aus:

Antimon	75,83	2 Sb	= 3225,6	75,89
Sauerstoff	19,54	8 O	= 800,0	18,82
Wasser	4,63	2 Aq	= 225,0	5,29
			4250,6	100,00;

es ist also antimonsaures Antimonoxyd mit 2 Aeq. Wasser; letzteres scheint indess nur mechanisch beigemengt zu sein. Spuren von Arsenik enthielt das Mineral gleichfalls. (Jahrb. für prakt. Pharm. XIII, S. 65.)

LXXVI.

Ueber die quantitative Bestimmung der Harnsäure

ist von W. Heintz (Poggend. Annal. 1847, 1) eine Untersuchung mitgetheilt worden, welche folgende Resultate ergeben hat:

1) Sowohl im normalen Harn als bei Anwesenheit von Traubenzucker, Eiweiss, sämmtlichen löslichen Blutbestandtheilen im Harn, kann die Menge der Harnsäure einfach dadurch bestimmt werden, dass man sie durch eine Säure niederschlägt.

2) Als Fällungsmittel erfüllt Salzsäure vollkommen ihren Zweck, wenn nicht Eiweiss in der Flüssigkeit zugegen ist. Bei Anwesenheit desselben ist die Essigsäure oder die gewöhnliche Phosphorsäure am brauchbarsten.

3) Der Verlust, welcher durch die nicht vollkommene Unlöslichkeit der Harnsäure in Wasser bedingt ist, beläuft sich auf 0,09 p. M. der angewandten Harnflüssigkeit, und dieser Verlust wird bei Anwesenheit von Traubenzucker, Eiweiss, löslichen Blutbestandtheilen nicht vergrössert. Wohl aber wird derselbe in allen

diesen Fällen theilweise compensirt durch den Gewichtszuwachs, welchen die Harnsäure durch den mit niederfallenden, sie färbenden Stoff erfährt.

4) Die Gegenwart von Galle im Harn dagegen kann möglicherweise einen grössern Verlust bei der Harnsäurebestimmung veranlassen. Doch wird derselbe gewiss nie mehr als 0,25 p. M. der angewandten Harnflüssigkeit betragen.

Literatur.

Die Probirkunst mit dem Löthrohre, oder Anleitung, Mineralien, Erze, Hüttenproducte und verschiedene Metallverbindungen mit Hülfe des Löthrohrs qualitativ auf ihre sämmtlichen Bestandtheile und quantitativ auf Silber, Gold, Kupfer, Blei, Zinn, Nickel, Kobalt und Eisen zu untersuchen; von Carl Friedrich Plattner, Prof. an d. K. S. Bergacademie etc. Zweite ganz umgearbeitete u. vermehrte Auflage, mit 77 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Leipzig 1847, Verlag von J. A. Barth.

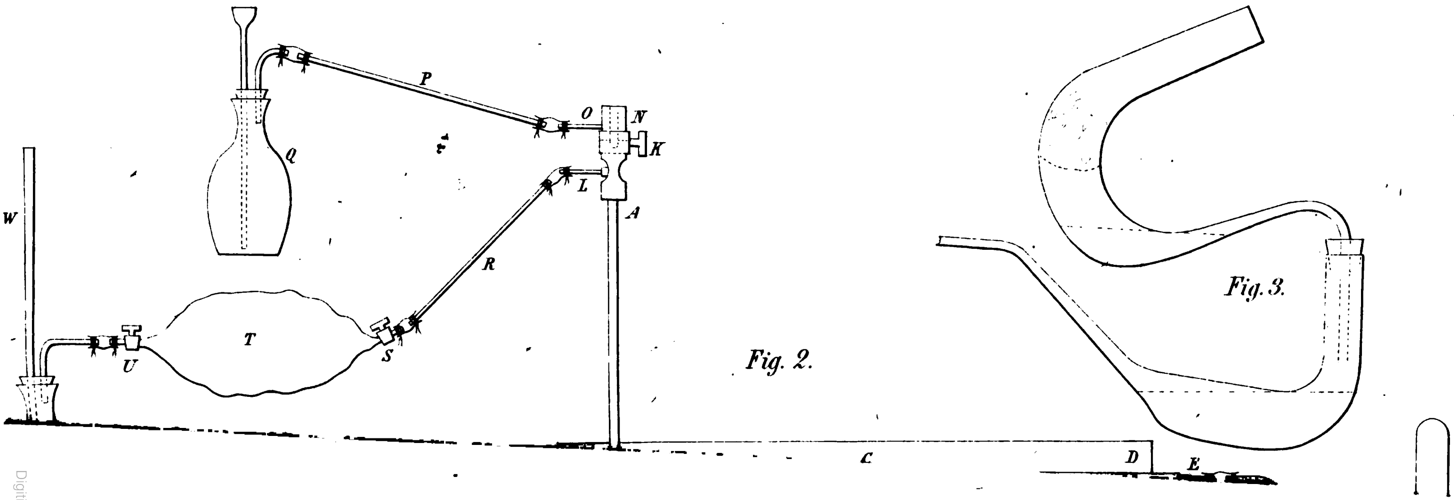
Commentar zur preussischen Pharmakopoe nebst Uebersetzung des Textes. Nach der sechsten Auflage der „*Pharmacopoea borussica*“ bearbeitet von Dr. Friedrich Mohr, *Assessor pharmaciae* b. K. Pr. Medicinalcollegium zu Coblenz, Apotheker etc. Erste Lieferung. Braunschweig 1847, Druck und Verlag von Fr. Vieweg u. Sohn. (Das Ganze wird einen starken Band von 50 bis 60 Bogen oder zwei schwächere bilden und in Lieferungen (à ⅔ Thlr.) von 8 bis 10 Bogen erscheinen.)

Handbuch der Chemie, von Leopold Gmelin. Vierte Aufl. 23. Lief., enthaltend Bd. IV, Bog. 9 bis 16. Heidelberg, bei K. Winter.

Lehrbuch der chemischen Technologie von F. Knapp. Siebente Lieferung. Braunschweig, Vieweg u. Sohn.

Einladungsschrift zur Prüfung in der öffentl. Handels-Lehranstalt zu Leipzig etc., enthält: Der Galvanismus in seiner Anwendung auf Künste und Gewerbe, von Dr. G. Schnedermann. Leipzig 1847, Druck von Breitkopf u. Härtel.

Tab. I.



LXXVII.

Ueber ein Missverständniss in Betreff der sogenannten gemischten Mineralsysteme.

Von

C. F. Naumann.

Der hochverehrte Verfasser der „Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie" hat die von mir versuchte Gruppirung der Mineralspecies einer Beurtheilung unterworfen, bei welcher einige Missverständnisse untergelaufen sind, die ich auf sich beruhen lassen würde, wenn nicht vorauszusetzen wäre, dass vielen Lesern des Jahresberichtes die Sache selbst in ihrer eigentlichen Begründung und weiteren Ausführung unbekannt geblieben sein dürfte.

Schon mit den Worten: „Naumann hat ein neues Mineralsystem aufgestellt" wird etwas ausgesagt, was ich wenigstens niemals beansprucht, sondern im Gegentheile von mir abzuweisen gesucht habe. Denn, weit entfernt von der Prätension, ein Mineral*system* in die Welt zu senden, habe ich mich absichtlich nur der Ausdrücke: reihenförmige Zusammenstellung, oder auch übersichtliche Gruppirung der Mineralspecies bedient, weil ich überzeugt bin, dass ein, den strengsten Anforderungen der Wissenschaft entsprechendes, methodisch gegliedertes Mineralsystem keine leicht zu lösende Aufgabe sei und wohl eigentlich vor weiterer Ergründung des zwischen den physischen und chemischen Eigenschaften bestehenden Causalzusammenhanges gar nicht geliefert werden könne.

Wenn ferner gesagt wird, ich halte „es für entschieden, dass das naturhistorische Classificationsprincip allein nicht mehr hinreicht," so muss ich hiergegen bemerken, dass ich keinesweges

das *naturhistorische*, sondern nur das sich dafür ausgebende *alt-oryktognostische* Princip verworfen habe, welches lediglich den sogenannten *äusseren* Merkmalen einen Werth bei der Specification und Classification der Mineralien zugestehen will. Denn das allgemeine naturhistorische Classificationsprincip, welchem zufolge die Dinge möglichst nach ihrer *Aehnlichkeit* zusammengestellt werden müssen, wird hoffentlich so lange bestehen, als es neben der Chemie noch eine Naturgeschichte giebt; auch wird dasselbe wohl immer ausreichend sein, sobald es nicht *einseitig* aufgefasst und angewendet wird. Es *wurde* aber einseitig aufgefasst, erstens von den Mineralogen, wenn sie die Aehnlichkeit *nur* in den physischen Eigenschaften, und zweitens von den Chemikern, wenn sie die Aehnlichkeit *nur* in dem Vorhandensein desselben Stoffes zu finden glaubten.

Wenn daher Whewell auf ein *gemischtes* System dringt, und wenn derselbe Ausdruck auch von mir gebraucht worden ist, so soll damit nur gesagt werden, dass die Aehnlichkeit in den physischen und chemischen Eigenschaften *zugleich* aufgesucht und berücksichtigt werden müsse. Es werden also nicht etwa *zweierlei* Principien, sondern es wird nur die möglichst *consequente Durchführung eines und desselben* Principes gefordert, welches kein anderes als das der naturhistorischen Aehnlichkeit ist*). Der Aehnlichkeit des *physischen* Wesens soll so weit als thunlich eine Aehnlichkeit des *chemischen* Wesens entsprechen; oder auch, diese letztere soll auf eine solche Weise aufgefasst werden, dass sie der ersteren so wenig als möglich widerstreitet, und dass sich zwischen beiden wenigstens in der Hauptsache eine allgemeine Uebereinstimmung zu erkennen giebt. Das ist es, was mit den sogenannten gemischten Classificationen beabsichtigt wird, welche nur im Vergleich zu den bisherigen, entweder ausschliesslich physischen, oder ausschliesslich chemischen Systemen gemischte genannt worden sind, nicht aber deshalb, weil

*) Naturhistorisch, in sofern es von der sogenannten Naturhistorie, d. h. von dem descriptiven oder physiographischen Theile der Naturwissenschaft benutzt wird, welcher die Ergebnisse der physiologischen (also, im Gebiete der anorganischen Körperwelt, der krystallographischen, physischen und chemischen) Forschung historisch zusammenstellt, um ein physiographisches Schema für jede Species zu gewinnen.

ihnen ein gemischtes, oder der Einheit ermangelndes Princip zu Grunde liegt, was keinesweges der Fall ist.

Und hiermit dürfte wohl auch die Schlussbemerkung beseitigt sein, welche der Jahresbericht auf die Uebersicht der im „Neuen Jahrbuche für 1844“ von mir vorgeschlagenen Classen mit nachstehenden Worten folgen lässt: „Dieses System ist ohne Zweifel eben so gut, wie jedes andere, auf ein gemischtes Princip errichtete. Aber für mich ist es nicht begreiflich, wie man sich vorstellen kann, dass ein wissenschaftliches Ganzes in systematischer Anordnung entstehen kann, wenn man in dem Principe keine Einheit hat. Sich in einer wissenschaftlichen Aufstellung gleichzeitig von den Grundlagen der Wissenschaft und von Betrachtungen für*) etwas Anderes, z. B. vorherrschend angenommene Meinungen, Vorurtheile u. s. w. leiten zu lassen, bleibt immer eben so unrichtig, als wenn man sich im gemeinen Leben von dem klar Richtigen und Wahren der Handlungen durch Betrachtungen jeder beliebigen Art ableiten lassen wollte.“

Wenn hier unter *Wissenschaft κατ' ἐξοχήν* die Chemie gemeint ist, während es scheint, dass Alles, was in der Mineralogie nicht auf chemischem Wissen beruht, unter der Kategorie von Meinungen und Vorurtheilen zusammengefasst wird, so können uns die eigenen Ansichten, welche der verehrte Berichterstatter bei dieser Gelegenheit über mineralogische Systematik aufstellt, nicht weiter überraschen; Ansichten, welche vielleicht von Vielen, als Edicte einer der höchsten wissenschaftlichen Autoritäten, ungeprüft nachgesprochen werden dürften, während sie bei allen Denjenigen, welche *neben* der Chemie noch eine *Physiographie* des Mineralreiches anerkennen, wenig Beifall finden können.

*) Die hier und anderwärts wahrzunehmende Unklarheit und Unbehülflichkeit des Ausdruckes fällt natürlich dem Uebersetzer des Jahresberichtes zur Last; das Original ist mir leider nicht zur Hand. Die von **Berzelius** als meine eigenen Worte angeführten Stellen sind dadurch sehr verändert worden, dass ihm nicht mein Originalaufsatz im „Neuen Jahrbuche,“ sondern die englische Uebersetzung desselben vorlag, daher denn der Uebersetzer des Jahresberichtes die aus dem Deutschen in das Englische und aus dem Englischen in das Schwedische übertragenen Stellen rückwärts in das Deutsche übersetzen musste.

LXXVIII.

Eine neue Methode, die Menge der salpetersauren Salze und besonders des Salpeters zu bestimmen.

Von

Pelouze.

(Compt. rend. XXIV, p. 209.)

Da alle salpetersauren Salze in Wasser löslich sind, so kann man zu ihrer Bestimmung nicht die gewöhnlich für die andern Salze gebräuchliche Methode benutzen, welche darin besteht, einen Niederschlag von bekannter Zusammensetzung zu bilden, welcher ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird.

Indessen, da die Anwendung des Salpeters sehr beträchtlich ist, indem die Fabrication des Pulvers selbst in Friedenszeiten jährlich mehrere Millionen Kilogramme Salpeter erfordert, so hat man seit langer Zeit Mittel gesucht, um, wenn auch nicht eine auf ganz scharfe, doch eine hinreichend annähernde Weise den Werth des rohen Salpeters zu bestimmen, welcher in den öffentlichen Fabriken raffinirt werden soll.

Vor 1775, der Zeit, als die Pulverfabrication Regie wurde, kannte man keine Methode, selbst keine rohe, um den Salpeter zu prüfen. Man begnügte sich damit, eine gewisse Quantität desselben in einem eisernen Löffel zu glühen, um durch das Abbrennen und Verknistern die relativen Mengen von Salpeter und Kochsalz zu bestimmen.

Im Jahre 1783 schlug Guyton de Morveau ein analytisches Mittel vor, welches in der aufeinanderfolgenden Anwendung des Alkohols und des salpetersauren Bleioxyds bestand. Dieses noch sehr unvollkommene und dabei schwierig auszuführende Verfahren wurde allein in der Raffinerie von Paris angewendet, wo die Proben unter den Augen Lavoisier's angestellt wurden. Die Resultate der Proben stimmten nicht mit

den Producten der Raffinage überein; Beaumé substituirte dem Bleinitrat das Acetat, jedoch ohne wirklichen Vortheil.

1789 glaubte man endlich den Zweck erreicht zu haben, den man so lange gesucht hatte. Riffault hatte die ingenieuse Idee, den Alkohol durch eine gesättigte Salpeterlösung zu ersetzen. Lavoisier nahm diese Idee auf und verlieh ihr die Stütze seiner grossen Autorität; jedoch geleitet, wie er selbst sagt, durch einen Versuch von Geoffroy, zeigte er, dass in dem Riffault'schen Verfahren eine Ursache zu einem Irrthume liege, welche darin besteht, dass das Chlornatrium, zum Schaden des Lieferanten, die Auflösung einer beträchtlichen Menge Salpeters in der Probe bewirkt.

Man entwarf daher eine Correctionstabelle, in welcher man die Wirkung der in der Probe gefundenen Salzmenge zu bestimmen suchte; jedoch waren auch jetzt noch nicht die Producte der Raffinerie mit der Probe in Uebereinstimmung.

Die Academie der Wissenschaften, von dem Gouvernement consultirt, nahm auf den Vorschlag von Berthollet und Fourcroy das Verfahren an, welches von der Administration der Pulverfabriken, zu der Lavoisier gehörte, angegeben und ausgearbeitet war.

Ungeachtet dieses günstigen Berichtes und der grossen Autorität der Chemiker, welche bei seiner Abfassung thätig gewesen waren, kamen von allen Seiten Klagen über die Ungenauigkeit des Riffault'schen Verfahrens.

Am 27. Juli 1791 lasen Fourcroy und Vauquelin eine Denkschrift über die Ungenauigkeiten und die Fehlerquellen des Probe-Verfahrens mit der gesättigten Salpeterlösung, und, weit entfernt, den Klagen der Salpeterfabricanten Recht zu geben, machten sie den Vorschlag, die nach der, der Instruction vom 1. Juli 1789 beigefügten Tabelle zugestandene Entschädigung zu unterdrücken. Der Minister, zwischen diesen Berichten und den Forderungen, die so entgegengesetzt lauteten, schwankend, wendete sich von Neuem an die Academie, welche zur Prüfung dieser Angelegenheit eine Commission ernannte, die aus Beaumé, Berthollet, d'Arcet, Vater, und Fourcroy zusammengesetzt war. Die Commissaire, denen Vauquelin noch hinzugefügt wurde, erklärten, dass, ungeachtet einiger leichten Ungenauigkeiten, die Probe mit der gesättigten Salpeterlösung diejenige sei, welche

durch ihre Einfachheit den grössten Vorzug verdiene. Sie wiesen die Correctionen in Beziehung auf den Einfluss des Kochsalzes zurück.

Zu dieser Zeit erregte Alles, was mehr oder weniger direct das Pulver betraf, in hohem Maasse das Interesse des Publicums. Die *Assemblée nationale* gab am 14. Mai 1792 ein Decret, dass der Minister der öffentlichen Steuern, zusammen mit der Verwaltung der Pulver- und Salpeterfabriken und der Academie der Wissenschaften, ihr einen Vorschlag zu einem Reglement einreichen sollten für die Form der Abnahme des Salpeters und für die Prüfung des Rückstandes desselben.

Lavoisier wurde speciell beauftragt mit Versuchen, welche zur Grundlage des Entwurfes dienen sollten. Wie er uns selbst mittheilt, beschäftigte er sich ohne Unterlass während der vier Monate damit, welche seinem Austritt aus der Verwaltung der Pulverfabrik vorausgingen. Seine Arbeiten, wichtig für die Fabrication und Raffinage des Salpeters, haben dennoch nicht zur völligen Lösung des Problems über die Analyse dieses Salzes geführt.

Zu dieser Zeit wurde der Verkehr zwischen Frankreich und Indien unterbrochen; man musste ganz unumgänglich allen Salpeter, den man zu seiner Vertheidigung und zur Versorgung der zahlreichen Armeen verbrauchte, allein aus dem heimischen Boden gewinnen. Die Regie verschwand; eine revolutionäre Verwaltung trat an ihre Stelle; die Städte, die Gemeinden, Privaten beschäftigten sich mit der Salpeterfabrication. Wie auch der Gehalt des Productes war, man häufte es, ohne eine Prüfung, in den National-Magazinen auf, und die Verantwortlichkeit trat erst wieder ein, als Frankreich seine Unabhängigkeit gesichert hatte.

Von Neuem wurde die Academie um die beste Salpeterprüfung befragt. Pelletier, Vauquelin, Guyton de Morveau, als Berichterstatter, arbeiteten zusammen mit Champy eine Instruction aus, welche vom Institut am 11. Messidor des Jahres V gebilligt und von dem ausübenden Directorium am 1. Vendémiaire VI (22. September 1797) für bindend erklärt wurde. Diese Instruction, bis zum heutigen Tage im Gebrauch, ist fast vollständig die Riffault'sche Methode, welche durch Lavoisier sanctionirt war.

Ein wirklich eigenthümlicher Umstand ist der, dass in keiner der Arbeiten, deren Gegenstand die Salpeterprüfung war, jemals die Rede von dem störenden Einflusse ist, welchen die häufige Gegenwart des Chlorkaliums in dem Salpeter hervorrufen kann. — Dieser Einfluss wurde 1815 erst angegeben. Zu dieser Zeit wies der Commissarius der Pulverfabrik zu Lille ein beträchtliches Deficit nach, dessen Ursache man auffand, als man die Salze untersuchte, welche während der Reinigung vom Salpeter abgeschieden worden waren. Diese Salze, welche man für Kochsalz hielt, bestanden fast gänzlich aus Chlorkalium.

Das Deficit erklärte sich leicht durch eine zu hohe Annahme des Werthes des Salpeters, was daher kam, dass das Chlorkalium in einer gesättigten Salpeterlösung niederfällt.

Saint-Venant und Pelissier und andrerseits Mallet und Perruché beschäftigten sich damit, Mittel aufzufinden, die Gegenwart des Chlorkaliums in dem rohen Salpeter zu entdecken, und suchten seinen Einfluss auf die angenommene Prüfungsmethode zu bestimmen. Ohne in der Instruction etwas zu ändern, befahl die Pulverdirection den Commissären (5. Aug. 1820), keinen Salpeter anzunehmen, welcher mehr als 15 p. C. Abgang erlitt. 1829 arbeitete Gay-Lussac eine Instruction aus, in welcher er die Correctionen angab, denen man das Resultat der Proben unterwerfen muss; sie war gegründet auf die Temperaturerniedrigung, welche (beim Auflösen des Salpeters) durch das Chlorkalium, oder vielmehr durch ein Gemenge desselben und des Kochsalzes, hervorgebracht wird.

Endlich untersuchte Fauché den Einfluss, welchen die in dem rohen Salpeter enthaltenen Salze auf die Löslichkeit desselben ausüben; er suchte den Irrthum zu beseitigen, den das Chlorkalium bei den Proben dieses Salzes herbeigeführt.

Um das Geschichtliche der Arbeiten über diesen Gegenstand zu beenden, muss ich noch von einer Notiz sprechen, die Herr Gossart, *Commissaire des poudres* zu Lille, der Academie mitzutheilen mich gebeten; sie ist abgedruckt in den *Comptes rendus No. 1, 1847.* Hr. Gossart suchte den Grad der Reinheit des rohen Salpeters dadurch zu bestimmen, dass er das Salz mit Schwefelsäure mischte und es durch eine titrirte Lösung von Eisenvitriol zerlegte. Er hält die Operation für beendet, wenn er nach dem Erhitzen der Flüssigkeit eine kleine Menge davon

abgeschieden hat und in dieser durch Kaliumeisencyanid die Gegenwart von Eisenoxydul findet.

Die Methode von Gossart ist auf das Princip gegründet, welches Gay-Lussac und mehrere andere Chemiker für die Chlorometrie und die Braunsteinprobe angewendet haben.

Ich habe mich gleichfalls mit der Prüfung der Bestimmung des Salpeters beschäftigt und musste daher die Versuche von Gossart wiederholen. Ich glaubte einige Unvollkommenheit in dem Verfahren zu erkennen, was ich dem Verfasser auch mitgetheilt habe; er beauftragte mich, der Academie eine neue Note vorzulegen, in der er eine Umänderung seines Verfahrens auseinandersetzt.

Ich komme nun zu den Versuchen, welche mich zu dem Verfahren geführt haben, welches ich für die Analyse der Nitrate vorschlage.

Zu den Metallen, welche sich mit Leichtigkeit höher oxydiren oder chloren, gehört, wie man weiss, das Eisen. Man weiss, dass nach den Versuchen von Margueritte eine verdünnte Eisenoxydullösung (oder eigentlich Eisenchlorürlösung) sich augenblicklich höher oxydirt, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur eine Auflösung von übermangansaurem Kali hinzufügt, und dass die kleinste Menge von mineralischem Kamäleon, welche man der so höher oxydirten Eisenlösung hinzufügt, der Flüssigkeit eine Rosafarbe ertheilt, welche ein sicheres Kennzeichen für den Augenblick der vollendeten Oxydation wird.

Ich habe gesucht, auf sehr genaue Weise zu bestimmen, wie viel salpetersaures Kali erfordert wird, um ein gegebenes Gewicht Eisen, welches in Chlorwasserstoffsäure gelöst war, auf das Maximum der Oxydation zu bringen. Ich wählte, der Bequemlichkeit halber, Claviersaiten, welche man bis auf 2—3 Tausendtel als reines Eisen betrachten kann. Ich fand, dass 2 Grm. dieses Eisens, gelöst in einem beträchtlichen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure (80—100 Grm.), um in Chlorid verwandelt zu werden, zwischen 1,212 und 1,220 Grm. erforderten, im Mittel 1,216 Grm. Salpeter. Ich habe das Gas untersucht, welches bei dieser Reaction entwickelt wird, und gefunden, dass es aus Stickoxyd, gemischt mit Chlorwasserstoffsäure, besteht.

Indem man die Zahlen in die Aequivalentzahlen übersetzt, sieht man, dass 6 Aeq. Eisen auf 1 Aeq. Salpeter kommen.

Die Säure des letztern spaltet sich in Stickoxyd, welches entweicht, und 5 Aeq. Sauerstoff, welche 3 Aeq. Wasserstoff aufnehmen, um 3 Aeq. Chlor an das Eisenchlorür treten zu lassen, so dass 3 Aeq. Eisenchlorid entstehen.

$$6\,Fe + 6\,ClH = 6\,FeCl + 6\,H.$$

$$6\,FeCl + NO_5, KO + 4\,ClH = 4\,HO + KCl + NO_2 + 3\,Fe_2Cl_3\,^{*}).$$

Da diese Reaction so einfach vor sich geht, so konnte ich leicht vorhersehen, dass sie die Basis für eine einfache Methode, die Nitrate zu analysiren, bilden würde.

Es war nicht zu vermuthen, dass die Gegenwart von Chlorüren und Sulphaten in den zu prüfenden Salzen, und namentlich im Salpeter, die Art und Weise jener Zersetzung würde ändern können; jedenfalls jedoch musste ich mich durch directe Versuche davon unterrichten und fügte daher zu dem reinen Salpeter eine mehr oder minder bedeutende Menge von Kochsalz, Chlornatrium, schwefelsaurem Natron und Kali; ich fand, dass alle diese Salze ohne Einfluss auf die oxydirende Wirkung des Salpeters auf das Eisen seien.

Es blieb mir noch übrig, ein sicheres und einfaches Verfahren aufzusuchen, bei der Prüfung des unreinen Salpeters die Menge des nicht oxydirten Eisens zu bestimmen. Das Verfahren dazu ist das, welches Margueritte in seiner Abhandlung bereits angegeben**).

Vorausgesetzt, dass man mit 2 Grm. Eisen und 1,216 Grm. unreinem Salpeter durch das mineralische Kamäleon gefunden, dass 0,200 Grm. Eisen nicht in den Zustand des Oxyds versetzt worden waren, so sind also nur 1,800 Grm. Eisen so weit oxydirt worden, während bei ganz reinem Salpeter die 2 Grm. vollständig in das Chlorid würden verwandelt worden sein. Man hat also die Proportion:

$$2{,}000 : 1{,}216 = 1{,}800 : x,$$

$$x = 1{,}0944.$$

In 1,216 Grm. rohem Salpeter sind also wirklich nur 1,0944 Grm. reiner Salpeter enthalten gewesen, oder 90 p. C.

---

*) Diese Zersetzung der salpetersauren Salze durch die Eisenoxydulsalze bei Gegenwart von einem Ueberschuss an Salzsäure liefert ein vortreffliches Mittel für die Darstellung des Stickstoffoxydes.

**) Dies. Journ. XXXVIII, S. 160.

In einen Kolben von 150 Cb. C. Inhalt ungefähr bringt man 2 Grm. Claviersaiten und schüttet darauf 80—100 Grm. concentrirter Chlorwasserstoffsäure; der Kolben wird durch einen Kork geschlossen, welcher mit einer in eine Spitze ausgezogenen offenen Glasröhre versehen ist, worauf man das Eisen bei gelinder Wärme auflöst. Sowie die Auflösung erfolgt ist, bringt man 1,200 Grm. des Salpeters, der zu prüfen ist, hinein; sogleich wird der Kolben geschlossen und bis zum Kochen erhitzt. Die Flüssigkeit bräunt sich stark; dicke Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure, beladen mit Stickstoffoxyd, entweichen durch die Spitze mit Heftigkeit und hindern den Zutritt der Luft. Bald verliert die Flüssigkeit ihre braune Farbe; sie wird gelb, klärt sich auf; während die Masse fünf bis sechs Minuten gekocht hat und nachdem sie völlig durchsichtig geworden, zieht man sie vom Feuer und schüttet sie, nebst dem Spülwasser, mit dem man den Kolben sorgfältig reinigt, in einen Ballon von etwa 1 Lit. Inhalt, welchen man fast völlig mit gewöhnlichem Wasser füllt. Sodann fügt man mit einer graduirten Burette eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali hinzu. Durch eine Bewegung des Kolbens mischt man die Flüssigkeiten; wenn diese eine leichte Rosafarbe annehmen, hört man auf, von dem Kamäleon hinzuzusetzen, und liest an der Burette ab, wie viel man von der Probeflüssigkeit gebraucht hat*). Nehmen wir an, die Stärke des Kamäleons sei so, dass man 50 Cb.C. der Flüssigkeit brauchte, um 1 Grm. Eisen zu oxydiren, und, um den vorhergedachten Versuch zu beenden, wir 10 Cb.C. davon anzuwenden hätten, so hätten wir folgende Proportion:

$$50 \text{ Cb.C.} : 1{,}000 = 10 \text{ Cb.C.} : 0{,}200.$$

*) Man stellt des Kamäleon dar, indem man in einem irdenen Tiegel 3 Th. Aetzkali, 2 Th. Braunstein (fein gepulvert), 1 Th. chlorsaures Kali bei Dunkelrothglühhitze einige Zeit erhitzt. Die dunkelgrüne Masse wird gepulvert, mit dem Drei- oder Vierfachen ihres Gewichts Wasser gemengt, mit sehr schwacher Salpetersäure behandelt, bis sie purpurroth geworden, durch Asbest filtrirt und in einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt.

Um den Gehalt der Flüssigkeit zu bestimmen, wiegt man genau 0,500 Grm. Claviersaite ab, welche in 15—20 Grm. Salzsäure gelöst werden, vermischt die Flüssigkeit mit 1 Lit. Wasser und fügt so lange hinzu, bis eine Rosa-Färbung der Flüssigkeit eintritt.

Es sind also von 2,000 Grm. Eisen 0,200 Grm. abzuziehen. Die 1,800 sind daher durch 1,200 des rohen Salpeters auf das Maximum der Oxydation gebracht. Da nun 2 Grm. Eisen 1,216 Grm. Salpeter erfordern, oder 1 Grm. Eisen 0,608 Grm. NO_5, KO repräsentirt, so hat man:

$$1{,}000 : 0{,}608 = 1{,}800 : x;\ x = 1{,}0944.$$

Die 1,200 Grm. des Salzes, welches der Prüfung unterworfen war, enthielten also 1,0944 Salpeter oder $\frac{1{,}0944}{1{,}2000} = 91{,}2$ p. C.

Man sieht, dass bei dem Versuche die Einwirkung der Luft ausgeschlossen werden muss; hat dieselbe Zutritt zu dem Kolben, so muss ein Theil des Stickstoffoxyds in salpetrige Säure übergehen und auf diese Weise eine neue Menge Eisen höher oxydiren; der Werth des Salpeters würde daher überschätzt werden. Es ist indessen sehr leicht, diesen Uebelstand zu vermeiden. Wenn das Eisen im Kolben sich so eben gelöst hat, so ist derselbe angefüllt mit Wasserstoff und Chlorwasserstoffgas; der Salpeter, den man einbringt, führt höchstens eine Spur Luft mit sich, und die Flüssigkeit, bis zum Sieden erhitzt, lässt durch die Spitze fortwährend Dämpfe ausströmen, deren sichtbarer Strom leicht zu unterhalten ist und jeden Luftzutritt abwehrt.

Die Luft ist übrigens nur in dem Augenblick zu fürchten, wenn das salpetersaure Salz hinzugefügt wird, denn ich habe mich von der Richtigkeit der Angabe Margueritte's überzeugt, welcher sagt, dass in einer stark sauren Flüssigkeit das Eisen sich an der selbst freien Luft so schwierig und so langsam oxydirt, dass die Analyse dadurch auf keine Weise beeinträchtigt wird.

Die salpetersauren Salze können im festen und im aufgelösten Zustande angewendet werden.

Im Allgemeinen ziehe ich die erste Form vor; wo es sich jedoch darum handelt, rohen Salpeter, der in den einzelnen Proben sehr verschieden zusammengesetzt sein kann, zu untersuchen, ist es vorzuziehen, eine Auflösung einer sehr grossen Menge des Salzes zu benutzen. In diesem Falle verfahre ich auf folgende Weise:

Ich löse in einem Gefäss von 2 Lit. Inhalt 120 Grm. Salpeter, oder in einem von 1 Lit. 60 Grm. Salpeter auf, indem ich das Gefäss gänzlich mit Wasser anfülle. Mit einer Pipette nehme ich 20 Cub.C. der Flüssigkeit und bringe sie in die Auf-

lösung von 2 Grm. Eisen in 100 Grm. Chlorwasserstoffsäure in dem Augenblick, wo das Metall verschwindet, und verfahre eben so wie mit dem krystallisirten Salpeter. Es ist klar, dass 20 Cub. C. einer solchen Flüssigkeit 1,200 rohen Salpeter darstellen, es ist also dieselbe Menge, mit welcher man bei dem trocknen Salze operirte.

Demselben Versuche unterwarf ich das salpetersaure Natron im reinen und unreinen Zustande; durch eine grosse Menge von Versuchen, deren Bericht unnütz wäre, habe ich mich überzeugt, dass mein Verfahren gestattet, die Reinheit desselben mit grosser Genauigkeit zu prüfen.

Die Anwendung des salpetersauren Natrons scheint sich sehr ausdehnen zu wollen; es wird benutzt zur Darstellung der Salpetersäure, des Salpeters und der Schwefelsäure; Kuhlmann hat seine glückliche Anwendung in der Agricultur kennen gelehrt. Es ist daher von Wichtigkeit, ein Mittel kennen zu lernen, es mit Schnelligkeit zu analysiren.

Das salpetersaure Ammoniak und das salpetersaure Bleioxyd haben mir mit meinem Verfahren Resultate geliefert, deren Interesse allein in der Bestätigung der Brauchbarkeit meiner Methode lag.

Diese Methode wird ein noch mehr praktisches Interesse gewähren für die Bestimmung der Wasserquantitäten, welche in manchen Nitraten nur unvollkommen gekannt sind. Sie wird Anwendung finden für die Prüfung des Säure-Gemisches aus Schwefelsäure und Salpetersäure, ehe man dasselbe zur Darstellung des Pyroxylins verwendet. Ich habe mich überzeugt, dass die Schwefelsäure, gemischt mit der Salpetersäure, durchaus keine Störungen für das neue Verfahren gewährt; man kann letztere Säure ganz eben so analysiren, mit Wasser verdünnt oder mit Schwefelsäure gemischt, wie Salpeter.

Die Salpeterfabricanten haben kein Mittel, mit einiger Genauigkeit die Menge der Nitrate zu bestimmen, welche in salpetersaures Kali verwandelt werden sollen. Sie können jetzt ihre Mauerabfälle und andere Salpeterstoffe mit Genauigkeit titriren *).

*) Es können jedoch Fälle vorkommen, in denen organische Stoffe, oder andere, welche der Oxydation fähig sind, sich den salpetersauren Salzen beigemischt finden und auf das Kamäleon wirken.

Die Fabrication des Salpeters mit den Mauerabfällen geschieht häufig auf die Weise, dass zu den hinreichend eingeengten Laugen schwefelsaures Natron gesetzt wird; diess giebt mit dem salpetersauren Kalk schwefelsauren Kalk, welcher sich absetzt, und salpetersaures Natron, welches gelöst bleibt; diess verwandelt man durch Chlorkalium in salpetersaures Kali. Wenn die Fabricanten die Menge der Salpetersäure in dieser Flüssigkeit kennen, so werden sie sicher geleitet werden für die Menge des anzuwendenden schwefelsauren Natrons; diess ist von grosser Wichtigkeit, da ein Mangel oder ein Ueberschuss dieses Salzes gleich schädlich wirkt.

Vorzugsweise ist es die Bestimmung des rohen Salpeters, für welche meine Methode wichtig sein wird. In den meisten Fällen enthält der Salpeter des Handels nur *ein* salpetersaures Salz, das Kochsalz, gemengt mit erdigen Bestandtheilen, Sulphaten und alkalischen Chlorüren. Der, welcher aus Indien kommt und welcher (in Frankreich) etwa $\frac{2}{3}$ der Menge ausmacht, welche für die Pulverfabrication bestimmt ist, ist vorzugsweise so zusammengesetzt. Jedoch lehrt natürlich das von mir angewendete Verfahren nicht die Basen kennen, welche mit der Salpetersäure verbunden sind; man findet immer nur die Menge der letzteren, so dass man sich immer überzeugen muss, ob nicht noch eine andere Basis mit der Salpetersäure verbunden ist. — So ist es z. B. sehr leicht zu bestimmen, die Menge des Salpeters, gemischt mit schwefelsauren Salzen oder Chlorüren; wenn aber salpetersaures Natron im Gemenge sich befindet, so findet man eben nur die Säure, verbunden mit einem unbekannten Verhältniss beider Basen. Man wendet dann das Verfahren der Analyse an, welches Gay-Lussac vorgeschlagen hat und welches darin besteht, die Nitrate durch Kohle zu zerlegen und mit einer Normalflüssigkeit von Schwefelsäure die Menge der resultirenden Carbonate zu bestimmen.

Es ist klar, dass man mein Verfahren nicht der jetzt angewendeten Salpeterprobe ausschliesslich substituiren darf, welches den Werth dieses Salzes, wenn auch nicht auf genaue Weise kennen lehrt, doch wenigstens innerhalb der Grenzen, welche einer billigen Abrechnung zwischen dem Staat und den Fabricanten genügen.

Die Methode, den Salpeter zu prüfen, besteht in den Raffinerien des Gouvernements darin, dass 400 Grm. Salpeter mit

750 Cub.C. einer gesättigten, reinen Salpeterlösung gewaschen werden. Sie bietet einige Unsicherheiten dar, indem die erdigen Bestandtheile im Salpeter zurückbleiben; sie betragen meist 1—2 p. C.; und andrerseits die fremden Salze, namentlich die Sulphate und Chlorüre der Alkalien, mehr oder weniger auf die Probe und die gesättigte Lösung wirken. Diese Unsicherheiten hängen ausserdem von den Schwankungen der Temperatur ab, welche man zwar, aber doch nur unvollkommen, corrigirt, indem man untersucht, wie viel 400 Grm. reiner Salpeter unter denselben Umständen durch 750 Cub.C. der gesättigten Lösung an Gewicht verlieren oder zunehmen. Wenn zufällig, was von Zeit zu Zeit eintritt, salpetersaures Natron im Salpeter enthalten ist, so würde es, wie die andern Salze, durch die gesättigte Lösung fortgeführt werden, und dem Fabricanten würde von der Regie kein Ersatz dafür geboten werden, da sie nur das Kalisalz von ihm kaufen will. Da nun das Natronsalz im letztern Falle mit dem Kalisalz verwechselt werden würde, wenn man mein Verfahren allein anwendete, so ist, wie ich schon sagte, klar, dass das Verfahren den Zweck hier nicht erfüllt, den man verfolgt; aber wenn sich dieser Uebelstand, dessen Wichtigkeit ich nicht verkenne, darbietet, so ergiebt sich glücklicher Weise dadurch eine unendlich grössere Genauigkeit, als das gebräuchliche Verfahren gewährt, wenn es sich darum handelt, die Menge des Salpeters zu bestimmen in einem Gemenge dieses Salzes und der Stoffe, welche es gewöhnlich begleiten. Es ist kein Zweifel, dass das neue Verfahren, mit dem alten verglichen, der Pulververwaltung grosse Dienste leisten wird. Ich habe durch dasselbe mehr, als man es früher konnte, die Schärfe der Riffault'schen Methode prüfen können.

Die vergleichende Analyse mehrerer unreiner Salpeterproben, welche zur Raffinage bestimmt waren, wurde mit der grössten Sorgfalt nach der alten und nach meiner Methode ausgeführt. Ich habe mich überzeugt, dass im grössten Theil der Fälle das Riffault'sche Verfahren einen zu hohen Werth giebt; die Differenz ist zuweilen bis auf 2—3 p. C. gestiegen. Dieser Umstand muss berücksichtigt werden; nach der Instruction fügt die Regie dem Abgange, welcher durch die Salpeterprobe gefunden ist, noch 2 p. C. hinzu; mit andern Worten, sie verringert den Werth des Salpeters um 2 p. C. Wenn dieser Gebrauch, seit

einem halben Jahrhundert befolgt, voraussetzen lässt, dass das durch die Administration angenommene Verfahren sehr unvollkommen ist von dem analytischen Gesichtspuncte aus, so zeigt sich doch darin, dass die ausgezeichneten Männer, welche zu den verschiedensten Zeiten sich mit dieser Frage beschäftigt haben, ein billiges Verhältniss zwischen dem Interesse des Schatzes und dem der Fabricanten herzustellen wussten. Das neue Verfahren wird von grossem Nutzen für die Pulververwaltung sein, nicht allein bei der Prüfung des Salpeters, welcher frei von andern Nitraten ist, sondern auch für den, welcher mit salpetersaurem Natron verbunden ist. Wenn die Methode einen höheren Werth giebt als die Riffault'sche, und die Differenz übersteigt 3 p. C., so wird man zu sehen haben, ob diess nicht durch die Beimischung des salpetersauren Natrons herbeigeführt wird.

Die neue Methode bietet, wenn es sich um ein Nitrat mit bekannter Basis handelt, den Vortheil einer leichten Ausführung dar; sie erfordert kaum 20 Minuten und gewährt eine Genauigkeit von 2—3 Tausendtel.

Um mich von dem Grade der Genauigkeit zu vergewissern, habe ich reinen Salpeter abgewogen und mit Sulphaten und Chlorüren gemengt. Die Analyse wurde nun ausgeführt und erreichte eine Uebereinstimmung mit der abgewogenen Menge, welche selten bis auf 5 Tausendtel differirte, gewöhnlich auf nur 2—3 Tausendtel.

LXXIX.

Ueber die Schwefelverbindungen des Methyls.

Von

Cahours.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. XIX. Févr. 1847, p. 158.)

In seiner kürzlich veröffentlichten Abhandlung hat Zeise gezeigt, dass das Jod, indem es auf eine weingeistige Lösung von xanthogensaurem Kali einwirkt, dieses Salz zersetzt und ein

neues Jodsalz bildet, wobei sich Schwefel absetzt und ein schweres Oel sich abscheidet, welches ein zusammengesetzter Aether ist, der ein Aeq. Aethyloxyd und ein Aeq. Schwefelkohlenstoff enthält. Diese Aetherverbindung steht zum xanthogensauren Kali daher in demselben Verhältnisse, wie der Kohlensäureäther zum carboweinsauren Kali.

Die Entdeckung des sulphocarbonsauren Aethers ist eine neue interessante Thatsache zur Unterstützung der Analogie zwischen der Kohlensäure und dem Schwefelkohlenstoff. Es ist daher die Aufgabe, die Reaction, durch welche die neue Verbindung entsteht, zu erklären. Zeise beobachtete dabei niemals die Entwickelung eines Gases, während sich der Zusammensetzung der Körper nach Kohlenoxydgas bilden müsste. Derselbe Gelehrte wurde daher darauf geführt, anzunehmen, dass sich hierbei eine dem Phosgen analoge Verbindung aus Kohlenoxyd und Jod bilde, konnte eine solche Verbindung indessen daraus nicht isoliren.

Gegenwärtig mit den Schwefelverbindungen des Methyls beschäftigt, musste ich mich bemühen, den homologen Körper des sulphocarbonsauren Aethyloxyds zu finden. Indem ich ganz den Angaben Zeise's folgte, erhielt ich das sulphocarbonsaure Methyloxyd mit grösster Leichtigkeit in einem vollkommen reinen Zustande, so wie dieses die analytischen Resultate zeigen werden.

Wenn man sulphocarbonsaures Methyloxyd-Kali in Holzgeist auflöst und nun fein vertheiltes Jod hinzusetzt, so steigt die Temperatur des Gemisches, und wenn man nicht abkühlt, so bemerkt man eine reichliche Gasentwickelung. Das Gas riecht stark nach Schwefelwasserstoff und färbt eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd stark schwarz. Eine wässrige Lösung von Kali absorbirt nur sehr wenig davon und hinterlässt einen Rückstand von einem farb- und geruchlosen, mit blauer Flamme brennenden Gase, welches nach der Verbrennung das Kalkwasser stark fällt und somit Kohlenoxydgas ist. Hierbei scheidet sich neben Jodkalium und vollkommen krystallisirtem Schwefel ein schweres braunes Oel ab, welches nach zwei bis drei Mal wiederholter Destillation den vollkommen reinen sulphocarbonsauren Methyläther liefert. Die hierbei stattfindende Reaction ist sehr einfach und kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$C_2 S_4, C_2 H_3 O, KO + J = KJ + S_2 + CO + CS_2 + C_2 H_3 O.$$

Der auf solchem Wege erhaltene Aether hat folgende Eigenschaften: Er stellt eine leicht bewegliche blassgelbe Flüssigkeit dar, welche schwerer ist als Wasser; seine Dichte ist = 1,143 bei 15°. Er siedet bei 70—72° und destillirt ohne Veränderung. Sein Geruch ist sehr scharf, anhaftend und einigermaassen aromatisch. Einige Grade unter 0 abgekühlt, wird er nicht fest. Sein Dampf entzündet sich, sobald man ihm einen glühenden Körper nähert, und verbrennt mit hell leuchtender Flamme unter Verbreitung eines starken Geruchs nach schwefliger Säure.

Wenn man eine kleine Menge dieses Aethers in eine weingeistige Lösung von Kali bringt und dieses Gemisch einige Stunden sich selbst überlässt, so scheidet sich nach und nach ein weisses Pulver aus, welches nichts weiter als kohlensaures Kali ist. Der Weingeist enthält dann Methylmercaptan, welches leicht an seiner Reaction auf Blei-, Gold- und Quecksilberoxyd erkannt wird. Ueberlässt man das Gemisch sich selbst, so bildet sich noch ausserdem sulphocarbonsaures Methyloxyd-Kali. Die Bildung des Methylmercaptans ist leicht aus folgender Gleichung zu ersehen:

$$CS_2, C_2H_3O + KO, HO = CO_2, KO + C_2H_4S_2.$$

Der sulphocarbonsaure Methyläther wird vom Chlor selbst bei zerstreutem Lichte stark angegriffen, und es bildet sich dabei eine sehr vollkommen krystallisirende Substanz von gelblicher Farbe. Im directen Sonnenlicht und bei Ueberschuss von Chlor verschwinden die Krystalle und es tritt eine gelbe Flüssigkeit an deren Stelle, welche schliesslich nadelförmige Krystalle an die Gefässwände absetzt. Bei der Analyse gab diese Verbindung die folgenden Resultate:

I. 0,677 Substanz gaben 0,315 Wasser u. 0,746 Kohlensäure;
II. 0,646 derselben gaben 0,298 Wasser u. 0,706 Kohlensäure;
III. 0,540 derselben gaben 2,049 schwefelsauren Baryt oder 0,2825 Schwefel = 52,31 p. C.;
IV. 0,807 Substanz anderer Bereitung gaben 0,369 Wasser und 0,875 Kohlensäure.

Diese Resultate auf Procente zurückgeführt, geben:

	Berechnet.	I.	II.	III.	IV.
C_2	29,51	30,04	29,80	„	29,60
H_6	4,92	5,17	5,12	„	5,07
S_2	52,46	„	„	52,31	„
O	13,11	„	„	„	„
	100,00.				

Zur Controle obiger Formel habe ich die Dampfdichte des sulphocarbonsauren Methyloxyds bestimmt. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

Lufttemperatur	14°
Dampfdichte	234°
Ueberschuss des Ballons	0,298
Inhalt des Ballons	165 Cub.C.
Barometerstand	0,773
Luftrückstand	0.

Hieraus erhält man für das Gewicht eines Litre Dampf die Zahl 5,542 und in Folge dessen für die gesuchte Dichtigkeit 4,266. Wenn die Moleculäranordnung bei diesem Aether dieselbe ist wie beim Kohlensäureäther, d. h. sein Volumen 2 Molecüle darstellt, so giebt die Rechnung 4,234, welche nur wenig von der gefundenen abweicht.

Nachdem sich somit die Existenz einer Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit Methyloxyd ergeben hatte, versuchte ich auch das Schwefelkohlenstoff-Schwefelmethyl darzustellen. Ich habe auf folgende Weise meinen Zweck erreicht. Eine conc. Lösung von sulphomethylsaurem Kalk wurde mit einer gleichfalls conc. Lösung von Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium vermischt und in eine Retorte gebracht, vor welche eine doppelt tubulirte Vorlage angelegt wurde. Unter dem überdestillirenden Wasser sammelt sich dann ein schweres Oel. Wenn man dieses Oel, nachdem es über Chlorcalcium getrocknet ist, rectificirt, so bemerkt man, dass sein Siedepunct nicht fest ist, die bei 200° übergehende Flüssigkeit aber macht die grössere Menge aus. Nach zwei bis drei Mal wiederholter Destillation erhält man ein fast reines Product. Es hat in diesem Zustande eine gelbliche Farbe und eine Dichte von 1,159 bei 18°. Es siedet bei 204—205°, ist kaum löslich in Wasser; Weingeist und Aether lösen es in jedem Verhältniss.

Das Brom wirkt sehr lebhaft auf diese Substanz ein und verwandelt es ganz und gar in eine orangegelbe krystallisirbare Substanz, welche die grösste Aehnlichkeit mit zweifach-chromsaurem Kali hat und sich weder in Wasser noch in Weingeist auflöst. Aether löst davon sehr wenig; beim Verdampfen im leeren Raume bleibt die Substanz in Gestalt feiner orangefarbener Nadeln zurück, welche stark glänzen. Aus der Analyse ergab es

sich, dass diese Verbindung durch die Vertretung von einem Aeq. Wasserstoff durch Brom entsteht. Chlor lieferte ähnliche Producte und wirkte sehr heftig ein.

Salpetersäure von mittlerer Concentration greift es in der Hitze stark an und entwickelt rothe Dämpfe unter Bildung einer reichlichen Menge Schwefelsäure.

Eine weingeistige Lösung von Kali zersetzt es und bildet sulphocarbonsaures Kali und ein schweres Oel, welches Methylbisulphür zu sein scheint.

Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und Wasser fällt es aus dieser Lösung. Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,901 Substanz gaben 0,368 Wasser u. 0,872 Kohlensäure;
II. 0,603 derselben gaben 0,250 Wasser u. 0,585 Kohlensäure;
III. 0,579 derselben gaben 0,234 Wasser u. 0,565 Kohlensäure;
IV. 0,329 derselben gaben 1,655 schwefelsauren Baryt oder 0,228 Schwefel;
V. 0,952 derselben gaben 0,379 Wasser u. 0,928 Kohlensäure.

Diese Resultate in Procenten ausgedrückt, geben mit der berechneten Formel folgenden Vergleich:

	Berechnet.	I.	II.	III.	IV.	V.
C_2	26,09	26,39	26,50	26,61	„	26,64
H_3	4,35	4,54	4,61	4,48	„	4,41
S_2	69,56	„	„	„	69,30	„
	100,00.					

Die Bestimmung der Dampfdichte führte zu folgenden Resultaten:

Lufttemperatur	18°
Dampftemperatur	279°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,500 Grm.
Inhalt des Ballons	275 Cub.C.
Barometerstand	0,764
Luftrückstand	0.

Hieraus erhält man für das Gewicht eines Litre die Zahl 6,039 und somit die Dichte = 4,650.

Unter Voraussetzung, dass das Molecül dem des sulphocarbonsauren Methyloxyds analog sei, d. h. 2 Vol. Dampf entspricht, giebt die Rechnung 4,785. Dieses Resultat weicht zwar von dem berechneten etwas ab, allein es scheint doch zu beweisen, dass obige Verbindung aus Schwefelkohlenstoff und Schwefelmethyl

besteht. Demnach vereinigt sich der Schwefelkohlenstoff in zwei Verhältnissen mit dem Methyloxyd $C_2 H_3 O$:

$$CS_2, C_2 H_3 O,$$
$$2CS_2, C_2 H_3 O, MO,$$

von welchen die letztere Verbindung dem kohlensauren Aether $CO_2, C_4 H_5 O$ und den carboweinsauren Salzen $2CO_2, C_8 H_5 O, MO$ entspricht.

Das Methylmonosulphür $C_2 H_3 S$ entspricht dem Oxyde $C_2 H_3 O$ und kann sich, wie wir vorhin gesehen haben, mit Schwefel kohlenstoff zu $CS_2, C_2 H_3 S$ verbinden.

Es bliebe nun noch übrig, die Verbindung $2CS_2, C_2 H_3 S$ darzustellen, was ich vergebens versucht habe. Die beiden Aether, welche ich vorhin beschrieben habe, sind zwei wahre zusammengesetzte Aether, die sich den zusammengesetzten Aethyloxyden ähnlich verhalten, wie folgt:

$$\underset{\text{Kohlensäureäther.}}{CO_2, C_4 H_5 O} + KO, HO = CO_2, KO + \underset{\text{Weingeist.}}{C_4 H_6 O_2},$$

$$CS_2, C_2 H_3 O + KO, HO = CO_2, KO + \underset{\text{Methylmercaptan.}}{C_2 H_4 S_2}.$$

Unter geeigneten Umständen wird man gewiss noch andere Verbindungen hervorbringen können, deren Studium bei Vergleichung mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen gewiss viel Interesse darbietet.

LXXX.
Ueber das Acetal.

Von

Stass.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. XIX. Févr. 1847. *p.* 146.)

Döbereiner entdeckte im Jahre 1833, als er wasserhaltigen Weingeist der Einwirkung von Luft und Platinschwarz aussetzte, eine eigenthümliche Flüssigkeit, welche er Sauerstoffäther nannte. Liebig untersuchte dieselbe und belegte mit dem Namen *Acetal* eine daraus gewonnene Substanz, deren Siedepunct

bei 95° constant ist, und die Resultate seiner Analysen ergaben dafür die Zusammensetzung:

$$C_8 H_9 O_3.$$

Berzelius und Liebig betrachten diesen Körper als dreibasischen essigsauren Aether:

$$2(C_8 H_9 O_3) = 3 C_4 H_5 O, C_4 H_3 O_3.$$

Nach der Entdeckung des Aldehyds sah man das Acetal sehr oft als eine Verbindung von Aldehyd mit Aether, oder, was dasselbe ist, als aus 2 Mol. Aether, wovon eins 1 Aeq. Wasserstoff verloren und 1 Aeq. Sauerstoff aufgenommen hat, bestehend an.

Bei Vergleichung der Zusammensetzung des Acetals mit der der wasserhaltigen Buttersäure sieht man, dass es sich davon nur durch 1 Aeq. Wasserstoff mehr und 1 Aeq. Sauerstoff weniger unterscheidet:

$$C_8 H_9 O_3 - H + O = C_8 H_8 O_4.$$

Hiernach müsste das Acetal, wenn man es deshydrogenisirenden und oxydirenden Einflüssen aussetzt, sich in Buttersäure verwandeln können.

In der Hoffnung, dass es gelingen werde, diese Transformation zu Stande zu bringen, unterwarf ich diese Substanz einer Untersuchung, die mich aber auf eine andere Zusammensetzung, als die von Liebig dafür angegebene ist, führte.

Wenn man nach Liebig's Vorschrift das nach Döbereiner's Verfahren dargestellte Acetal mit Chlorcalcium so lange in Berührung lässt, bis dieses sich nicht mehr darin erweicht, so erhält man bei der Destillation der abgegossenen Flüssigkeit, sobald der Siedepunct auf 94° gestiegen ist, reines Acetal.

Ich erhielt bei Befolgung dieses Verfahrens ein Product, welches bei wiederholter Destillation keinen constanten Siedepunct zeigte. Das bei 95° übergehende Destillat fing von Neuem bei 88° an zu sieden, und die Temperatur stieg allmählig bis 108° und bisweilen auf 110°.

Die bei 88° destillirende Flüssigkeit vermindert sich, wenn man sie mit Kalilauge in Berührung bringt, um mehr als die Hälfte ihres Volumens. Diese Reaction findet im Verlaufe einiger Stunden und ohne Luftzutritt statt. Die bei 104° übergegangene Flüssigkeit erleidet dagegen ohne Luftzutritt keine merkliche Veränderung bei dieser Behandlungsweise.

Die alkalische Flüssigkeit, welche man bei Behandlung des ersteren Productes erhält, ist farblos und tritt nach der Sättigung mit Kohlensäure und dem Abdampfen im leeren Raume an absoluten Weingeist ein sehr leicht in Wasser lösliches Salz ab, welches Silbersalze in weissen perlmutterglänzenden Schuppen fällt und nichts Anderes als essigsaures Kali ist.

Hieraus ergiebt sich, dass das Acetal ein Gemenge von zwei Substanzen ist; die eine ist Essigäther, die andere aber das eigentliche Acetal und dem Methylal Malaguti's analog, wie ich weiter unten zeigen werde.

Bevor ich indessen zu den Eigenschaften desselben übergehe, will ich ein Verfahren angeben, wonach man dieses Acetal schnell und leicht gewinnen kann.

Ich halte es für nöthig, diese Details anzugeben, weil einige Chemiker die Existenz dieses Körpers noch bezweifeln.

Man nimmt mit Salzsäure ausgezogene und nach dem Auswaschen ausgeglühte Bimssteinstücke, befeuchtet sie mit fast wasserfreiem Weingeist und bringt sie in einen Ballon von 40—50 Lit. Inhalt. Der Ballon muss mit einem kurzen Halse versehen sein, der weit genug ist, um die Hand hinein bringen zu können. Auf diese Bimssteinstücke setzt man so viele Schälchen, als der Platz gestattet. Die Schälchen müssen möglichst flach sein und werden mit einer dünnen Lage Platinschwarz bedeckt. Den Hals schliesst man mit einer gut vorgerichteten Glasplatte und überlässt das Ganze an einem Orte, wo die Temperatur mindestens 20° beträgt, sich selbst, bis der ganze Weingeist sich fast vollständig in Essig umgebildet hat. Hierauf giesst man in den Ballon 1 bis 2 Lit. Weingeist von 60 p. C., bedeckt den Hals von Neuem und lässt das Ganze bei derselben Temperatur wie vorhin stehen. Nach Verlauf von 14—20 Tagen bemerkt man, dass die Flüssigkeit unter dem Bimsstein, den sie niemals ganz bedecken darf, anfängt dickflüssig zu werden; sie nimmt die Consistenz der conc. Schwefelsäure an.

Zu dieser Zeit nimmt man sie heraus und ersetzt sie wiederum durch Weingeist von 60°. Hat man sich auf solche Weise mehrere Litres dieser Flüssigkeit verschafft, so neutralisirt man sie mit kohlensaurem Kali und löst darin so viel Chlorcalcium auf, als es aufnehmen kann. Statt des Chlorcalciums kann man ebensowohl das getrocknete essigsaure Kali anwenden.

Hierauf destillirt man die gesättigte Flüssigkeit vorsichtig und sammelt das erste Viertel des übergehenden Destillates in einem gut gekühlten Recipienten auf.

Das übergehende Destillat wird mit einem Ueberschuss von geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gebracht, wodurch sich sogleich eine sehr beträchtliche Menge eines sehr flüchtigen Productes abscheidet, welches einen äusserst erstickenden Geruch hat.

Dieses hebt man mit Hülfe einer Pipette ab. Durch Zusatz von Wasser zu dem Salzrückstand scheidet man noch eine Quantität dieser ätherartigen Flüssigkeit ab, die man mit der vorhin erhaltenen vereinigt, und endlich kann man durch Destillation der rückständigen Chlorcalciumlösung noch einen Theil daraus gewinnen.

So wie es Liebig angegeben hat, ist die so gewonnene Flüssigkeit ein Gemisch von Acetal, Aldehyd, Essigäther, Weingeist und Aether.

Man versetzt dieselbe mit gepulvertem Chlorcalcium so lange, bis dieses flüssig wird. Sobald man diesen Zeitpunct erreicht hat, giesst man die Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt aus einem Wasserbade bei allmählig steigender, aber niemals den Siedepunct des Retorteninhaltes erreichender Temperatur. Diese Operation setzt man so lange fort, bis das ammoniakalische essigsaure Silber nicht mehr von dem Destillate reducirt wird. Der Rückstand in der Retorte, welcher vom Aldehyd befreit ist, enthält nun noch neben dem Acetal Essigäther und Weingeist. Man bringt ihn mit einer sehr concentrirten Kalilauge in Berührung, wodurch der Essigäther vollkommen zersetzt wird. Wenn man mit etwa 50 Grm. dieser Flüssigkeit arbeitet, so muss man dieselbe 2—3 Tage mit dem Kali in Berührung lassen, um allen Essigäther zu zersetzen.

Hierauf ist nur noch nöthig, das Acetal durch Waschen mit Wasser vom Chlorcalcium zu befreien, es mit geschmolzenem Chlorcalcium zu trocknen und zu destilliren, um es vollkommen rein zu erhalten. Die Destillation aus kleinen Retorten ist sehr schwierig, wenn man sie nicht durch Einbringen von metallischem Quecksilber oder von feinem Platindraht erleichtert. Man sieht leicht ein, dass ich zu diesem Verfahren erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelangte; daher sind die analysirten Producte von verschiedener Bereitung.

Das erhaltene Acetal hat eine Dichte von 0,821 bei 22,4°. Es siedet bei einem Barometerstande von 0,768 M. bei 104 bis 106°. Es ist eine ätherartige, dünnflüssige, farblose Flüssigkeit von angenehmem eigenthümlichen Geruch und erfrischendem Geschmack.

Wasser löst bei 25° ungefähr $\frac{1}{16}$ seines Volumens auf, bei höherer Temperatur weniger. Chlorcalcium und im Allgemeinen die leichtlöslichen Salze scheiden das Acetal aus dieser Lösung ab.

In Aether und Weingeist löst sich das Acetal in jedem Verhältnisse, und Chlorcalcium scheidet dasselbe aus der Lösung in Weingeist nicht anders ab, als wenn man zuvor Wasser hinzugesetzt hat. Das Aldehyd bietet nach Liebig's Beobachtungen dieselben Erscheinungen dar.

An trockner wie an feuchter Luft verändert sich das Acetal nicht. Bei Einwirkung von Platinschwarz und Luftzutritt verwandelt sich das Acetal sehr schnell zuerst in Aldehyd und dann in conc. Essigsäure. Die Einwirkung geht, wenn das Platinschwarz befeuchtet ist, sehr schnell vor sich.

Aehnlich wirken überhaupt die oxydirenden Körper. Verdünnte Salpetersäure liefert ebenfalls erst Aldehyd und dann Essigsäure, Chromsäure aber sogleich Essigsäure.

Eine Lösung von essigsaurem Silber wird nicht reducirt, auch nicht bei erhöhter Temperatur.

Bei abgehaltener Luft äussern weder Kali, Natron, trocken oder in concentrirter Lösung, noch Kalikalk bei niederer wie bei erhöhter Temperatur eine Einwirkung auf das Acetal. Concentrirte Schwefelsäure löst es anfangs auf, zersetzt es aber bald unter Schwärzung. Chlor greift es an und entzieht demselben Wasserstoff; die hieraus entstehenden Producte habe ich bis jetzt noch nicht untersucht. Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Resultate:

Das gereinigte Acetal, wenn es wiederholt über Chlorcalcium getrocknet und destillirt ist, siedet bei 104—105°.

I. 0,290 Substanz gaben 0,309 Wasser und 0,642 Kohlensäure.

Ein bei 103° siedendes Acetal wurde in Wasser gelöst, hierauf mit Chlorcalcium aus dieser Lösung abgeschieden und noch 14 Tage lang mit Chlorcalcium in Berührung gelassen. Die darauf schwimmende Flüssigkeit siedete bei 104°.

II. 0,274 dieser Substanz gaben 0,296 Wasser und 0,610 Kohlensäure.

Eine Quantität des vorigen Productes wurde 18 Tage lang mit einer conc. Lösung von Kali in Berührung gelassen. Die rückständige klare, farblose Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Sie fing bei 103° an zu sieden und der Siedepunct stieg bis 106°.

III. 0,261 Substanz gaben 0,281 Wasser u. 0,583 Kohlensäure.

Das Acetal, welches vom Aldehyd durch Wärme befreit und aus dem rohen Producte nach Behandlung mit Kali erhalten war, gab folgende Resultate:

IV. 0,325 Substanz, bei 105° siedend, gaben 0,351 Wasser und 0,724 Kohlensäure.

Hiernach muss das Acetal die Formel $C_6 H_7 O_2$ haben.

	Berechnet.	I.	II.	III.	IV.
C_6	61,01	60,40	60,72	60,92	60,74
H_7	11,85	11,83	11,99	11,98	11,98
O_2	27,14	27,77	27,29	27,10	27,28
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es ist am wahrscheinlichsten, dass bei der Bildung des Acetals 3 Molecüle Weingeist 2 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Wasserstoff verlieren, so dass die Formel des Acetals folgende sein würde:

$$C_{12} H_{14} O_4.$$

Um diese Ansicht zu unterstützen, nahm ich eine Bestimmung der Dampfdichte dieses Körpers vor. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

Volumen des Dampfes	189,5 Cb.C.
Temperatur des Dampfes	155°
Barometerstand, auf 0° zurückgeführt	0,7625
verdrängtes Quecksilber	1,135 M.
Gewicht der Substanz in der Flasche	0,5195 Grm.
Gewicht eines Litre hiernach	= 5,189
und die Dichte	= 4,069.

Während der Operation nahm ich die Entwickelung einiger Gasblasen am Grunde der Glocke wahr, wodurch die Dampfdichte um etwas zu gering ausfiel. Die hierzu angewandte Substanz war die unter II analysirte.

Eine zweite Bestimmung wurde mit der Substanz Nr. III vorgenommen.

Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons über das Gewicht des mit Luft gefüllten	0,502 Grm.
Barometerstand	0,7645 M.
Lufttemperatur	21,5°
Dampftemperatur	135°
Inhalt d. Ballons, bestimmt durch die Gewichtsdifferenz des mit Luft und mit Wasser gefüllten Ballons	203,15 Cb.C.
Luftrückstand	0
hiernach ist das Gewicht des Litre	= 5,423 Grm.
die Dichte	= 4,240.

Eine dritte Bestimmung, mit derselben Substanz als die vorige unternommen, gab folgende Resultate:

Gewichtsüberschuss des mit Dampf erfüllten Ballons	0,435 Grm.
Lufttemperatur	21,5°
Temperatur des Dampfes	160°
Barometerstand	0,764 M.
Inhalt des Ballons	203,15 Cb.C.
Luftrückstand	0
das Gewicht eines Litre	= 5,2569 Grm.
und die Dichte	= 4,114.

Die Formel

$$C_{12} H_{14} O_4$$

giebt:

$$\begin{array}{lr} C_{12} = & 9,9648 \\ H_{14} = & 1,9390 \\ O_4 = & 4,4228 \\ \hline & 16,3266. \end{array}$$

Stellt aber das Acetal, wie die meisten organischen Substanzen, 4 Volumen Dampf dar, so hat man $\frac{16,3266}{4} = 4,0817$.

Und es ist somit die Formel des Acetals $= C_{12} H_{14} O_4$.

Hiernach kann das Acetal betrachtet werden als eine Verbindung von 2 Mol. Aether mit 1 Mol. Aldehyd:

$$C_{12} H_{14} O_4 = 2(C_4 H_5 O), C_4 H_4 O_2.$$

Die Bildung von Aldehyd und Essigsäure aus diesem Körper erklärt sich sehr leicht. Das Verhalten zu Kali aber scheint gegen die Existenz von fertig gebildetem Aldehyd zu sprechen. Denn bei niedriger Temperatur geht das Aldehyd mit Kali in Berührung in Aldehydharz und bei höherer in Essigsäure über, was das Acetal nicht thut. Eben so spricht das Verhalten zu Silberoxyd

gegen die Existenz von fertig gebildetem Aldehyd. Ich betrachte das Acetal daher als ein einziges organisches Molecül, welches entweder aus der Verdichtung von 3 Mol. Aether oder von 3 Mol. Weingeist abzuleiten ist.

Nimmt man an, dass das Acetal aus Aether entstehe, so muss 1 Mol. desselben 1 Aeq. Wasserstoff verlieren und 1 Aeq. Sauerstoff dafür aufnehmen, und demnach würde es weder Aldehyd noch Aether enthalten können. Oxydirende Einflüsse könnten es sehr wohl in das eine oder andere verwandeln.

Unter diesem Gesichtspuncte könnte man das Acetal dann wie das Elaldehyd betrachten, welches durch Condensation von 3 Mol. Aldehyd entsteht. Es ist wahrscheinlich, dass das letztere aus dem ersteren entsteht. Legt man diese Hypothese zu Grunde, so hat man:

$$C_{12}H_{15}O_3 \text{ Eläther (unbekannt),}$$

$$C_{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_{14}}{O}O_3 \text{ Acetal,}$$

$$C_{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_{13}}{O_2}O_3 \text{ unbekannt,}$$

$$C_{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_{12}}{O_3}O_3 \text{ Elaldehyd.}$$

Und es ist vielleicht von der Zukunft die Entdeckung des Eläthers und des intermediären Körpers zwischen Acetal und Elaldehyd zu erwarten.

In diesem Falle ist das Acetal dem Methylal von Malaguti analog, wovon Regnault eine ähnliche Interpretation gegeben hat. So wahrscheinlich indessen auch die oben ausgesprochene Ansicht sein mag, so ziehe ich es vor, das Acetal als durch Verdichtung von 3 Mol. Weingeist entstanden zu betrachten, so dass dadurch nach Austritt von 2 Aeq. Wasserstoff und 2 Aeq. Wasser ein einziges Molecül resultirt, wie folgt:

$$C_{12}H_{18}O_6 - 2H - 2HO = C_{12}H_{14}O_4.$$

Diese Ansicht findet in dem Verhalten des Chlors zum Weingeist eine Stütze; es bildet sich dabei ebenfalls zuerst, bevor die Substitution des Wasserstoffs durch Chlor stattfindet, Acetal. Die Einwirkung des Chlors auf Weingeist soll in Zukunft näher in Bezug hierauf geprüft werden. Es wurde aber zu Anfang dieser Reaction eine Flüssigkeit erzeugt und gewonnen, welche alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Acetals hatte,

Demnach wirkt das Chlor auf den Weingeist wie ein Wasserstoff und Sauerstoff entziehender Körper:

$$C_{12} H_{18} O_6 + 2 Cl - 2 HO = C_{12} H_{14} O_4 + 2 ClH + 2 HO.$$

Weniger wahrscheinlich erscheint die Bildung des Acetals aus der Vereinigung von 2 Molec. Aether und 1 Molec. Aldehyd, indessen kann die Entstehung durch Chlor hieraus ebenfalls erklärt werden:

$$\left.\begin{array}{l} C_4 H_6 O_2 + Cl = 2 ClH + C_4 H_4 O_2 \\ 2(C_4 H_6 O_2 - 2 HO = 2 HO + 2(C_4 H_5 O) \end{array}\right\} = C_{12} H_{14} O_4.$$

LXXXI.

Untersuchungen aus der Thier-Chemie.

Von

J. Liebig.

(Compt. rend. XXIV, Nro. 3 et 6.)

Man weiss seit langer Zeit, dass das Fleisch frisch getödteter Thiere eine bemerkbar saure Reaction besitzt. Berzelius schrieb dieselbe der Gegenwart der Milchsäure zu, ohne dass bis auf den heutigen Tag diese Meinung durch analytische Untersuchungen bewiesen worden wäre. Mehrere Chemiker haben die Milchsäure im Urin, dem Magensaft und in der Milch angenommen; jedoch stützten sie diese Ansicht auf eine Reaction, welche durchaus keine Sicherheit gewährt. Die Meinung, dass die Milchsäure die Fällung des Kupferoxyds durch Kalkmilch verhindere, beruht auf einem Irrthum. Strecker hat kürzlich nachgewiesen, dass das reine milchsaure Kupferoxyd völlig durch Kalkmilch zerlegt wird und in der übrig bleibenden Flüssigkeit kein Reagens die Gegenwart des Kupferoxyds nachweisen kann. Es ist richtig, dass der reine milchsaure Kalk eine Spur Kupferoxyd auflöst, ein geringer Ueberschuss an Kalkwasser fällt diess jedoch vollständig.

Meine Versuche haben zum Zweck, jede Ungewissheit in Beziehung auf die nicht flüchtige Säure zu verscheuchen, welche einen wesentlichen Theil des thierischen Organismus ausmacht.

Wäscht man frisches Fleisch von kürzlich getödteten Thieren, welches fein gehackt ist, mit kaltem Wasser, so erhält man eine röthliche Flüssigkeit, welche, bis zum Kochen erhitzt, Eiweiss gerinnen lässt und sich fast völlig entfärbt. Die klare Flüssigkeit, kaum gelblich gefärbt, welche man auf diese Weise erhält, besitzt eine sehr deutlich saure Reaction, einen sehr aromatischen und angenehmen Bouillon-Geschmack.

Neutralisirt man sie durch Barytwasser, so fällt phosphorsaure Baryterde und phosphorsaure Magnesia; sie wird schwach alkalisch, ohne dass Baryt in der Auflösung bliebe. Nach der Abscheidung des Niederschlages gewinnt man durch Eindampfen Krystalle von Kreatin, welches von Chevreul in der Fleischbrühe entdeckt worden ist.

Treibt man die Concentration weiter, so sieht man in der sirupartigen Flüssigkeit sich spiessige Krystalle bilden, welche, durch Filtration abgeschieden und durch Umkrystallisiren gereinigt, weisse perlmutterglänzende Blättchen darstellen, die sehr wenig in Alkohol löslich sind. Die von den Krystallen befreite Flüssigkeit gesteht endlich zu einer dicken Masse, welche aus der sirupdicken Mutterlauge und sehr feinen Krystallen gebildet wird, welche concentrisch gruppirt und sehr löslich in Alkohol, selbst in einem Gemenge von Alkohol und Aether, sind. Diese beiden krystallinischen Substanzen sind Salze von Kali oder Kalk mit neuen stickstoffhaltigen Säuren.

Die letzte Mutterlauge enthält milchsaures Kali. Um die freie Milchsäure auszuziehen, behandle ich die Mutterlauge mit Alkohol und füge in Alkohol gelöste Oxalsäure hinzu; das Kali verbindet sich mit der Oxalsäure; sodann füge ich so lange Aether zu der Flüssigkeit, als diese sich trübt. Hierdurch scheide ich verschiedene Stoffe ab und in dem Alkohol bleibt die Milchsäure gelöst; durch Kalk wird hieraus der milchsaure Kalk erhalten, aus welchem die freie Milchsäure und die übrigen milchsauren Salze erhalten werden.

Bei der Analyse des Kalk- und Zinksalzes, durch verschiedene Bereitungen erhalten, fand ich:

$$C_6 H_5 O_5, CaO, 4 Aq$$

und für das Zinksalz:

$$C_6 H_5 O_5, ZnO, 12 Aq.$$

Diese Resultate können keinen Zweifel über die Natur der im thierischen Organismus verbreiteten, nicht flüchtigen organischen Säure lassen; sie erklären die saure Reaction der Muskeln, und da wir nun wissen, dass in einem so grossen Theil des thierischen Körpers sich eine saure Flüssigkeit befindet, welche nur durch sehr dünne Häute von alkalischen Flüssigkeiten, dem Blut und der Lymphe, getrennt ist, so kann man sich jetzt, wie ich glaube, Rechenschaft geben von mehreren elektrischen Phänomenen, welche Matteucci und andere Physiologen an todten Thieren beobachtet haben.

Indem ich mit mehreren Centnern Fleisch gearbeitet habe, so habe ich eine hinreichende Menge Kreatin erhalten, um diesen Stoff einer gründlichen Prüfung zu unterwerfen.

Die physischen Eigenschaften desselben sind von Chevreul so genau beschrieben worden, dass ich zu den Angaben dieses ausgezeichneten Chemikers nichts hinzuzufügen habe. Ich glaube aus meinen Versuchen schliessen zu dürfen, dass das Kreatin im Fleisch aller Thierclassen vorkommt; bis jetzt habe ich es gefunden im Fleisch des Ochsen, des Kalbes, des Hammels, des Schweines, des Pferdes, des Hasen, des Huhnes und des Hechtes. Die schöne Entdeckung von Chevreul wird sehr wichtig, da man nicht zweifeln kann, dass das Kreatin eine grosse Rolle in dem Lebensprocesse spielt. Es ist wenigstens sicher, dass die Fleischbrühe nicht ersetzt werden kann durch Leim oder durch eine andere Flüssigkeit, welche aus dem thierischen Körper erhalten werden kann, ausser aus den Muskeln. Ich habe das Kreatin im Ochsenherzen, nicht aber im Gehirn, der Leber, den Lungen und den Nieren gefunden.

Das Kreatin gehört zu dem klinorhombischen System; es bildet grosse, klare, durchsichtige, sehr glänzende Krystalle; bei 100° verlieren sie 12,18 p.C. Wasser, was 2 Aequivalenten entspricht.

Zahlreiche Analysen haben mir die Formel für dasselbe gegeben:

$$C_8 N_3 H_{11} O_6.$$

Das Kreatin ist ein neutraler oder indifferenter Stoff, welcher sich in alkalischen oder schwach sauren Flüssigkeiten löst; ohne Veränderung kann es daraus wieder gewonnen werden. Durch concentrirte Säuren und kaustische Alkalien werden seine Eigenschaften wesentlich geändert.

Bei Gegenwart starker Säuren verwandelt sich das Kreatin in eine organische Basis von sehr merkwürdigen Eigenschaften. Die Substanz, welche mit den Säuren verbunden ist, ist nicht mehr Kreatin und kann nicht wieder in dasselbe umgewandelt werden. Es ist ein neuer Stoff, den ich *Kreatinin* nennen will. Es bildet sich durch Einwirkung der Schwefelsäure oder der Chlorwasserstoffsäure, und zwar allein durch Austritt von 4 Aeq. Wasser.

Die Analyse hat mir für das Kreatinin gegeben:

$$C_8\,N_3\,H_7\,O_2.$$

Es ist viel löslicher in Wasser und in Alkohol als das Kreatin. Seine Lösung hat einen so kaustischen Geschmack wie Ammoniak; es bläut das Lakmuspapier, verbindet sich mit allen Säuren und bildet Salze von sehr grosser Schönheit. Das Platindoppelsalz ist ausgezeichnet durch die Grösse der Krystalle und die schöne Goldfarbe, welche es besitzt.

Die obige Formel drückt die Menge aus, welche sich mit einem Aequivalent Säure vereinigt. Die Krystalle des Kreatinins sind monoklinometrisch, sehr gross, farblos und sehr glänzend.

Das Kreatin enthält die Elemente des Leimzuckers (im wasserfreien Zustande) plus ein Aequivalent Ammoniak; das Kreatinin die des Caffeïns plus 1 Aeq. Amid.

Vierzig magere Hühner haben mir etwa 24 Grammen Kreatin geliefert; 56 Pfd. Rindfleisch 16 Grammen und 100 Pfd. Pferdefleisch 36 Grammen.

Die Auszüge aus allen Fleischsorten, welche ich untersucht habe, bis zur Trockne eingedampft und geglüht, hinterlassen eine weisse Asche, welche nur Phosphate enthält. Die Flüssigkeiten, welche aus dem Fleisch des Pferdes und Rindes erhalten werden, hinterlassen ein Gemenge von Kali- und Natron-Phosphaten, welche die Silbersalze gelb fällen, und Kali- und Natron-Pyrophosphaten, welche sie weiss fällen. Das Hühnerfleisch hinterlässt nur reine Pyrophosphate.

Das Verhältniss der Kali- und Natronsalze in den Fleischflüssigkeiten und dem Blute ist sehr verschieden. Auf 1 Aeq. Kali enthält das Blut des Ochsen 12—13 Aeq. Natron; in dem wässerigen Extracte des Fleisches desselben Thieres ist das Verhältniss umgekehrt. Das Blut des Pferdes enthält auf 1 Aeq. Kali 3,62 Aeq. Natron. Auf dieselbe Menge Natron enthält das Blut 6,9 Aeq. Kali. Diese Verhältnisse führen zu wichtigen Schlüssen,

wenn man sich erinnert, dass in der Milch die Kalisalze prädominiren.

Wenn wirklich ein Natronsalz (phosphorsaures Natron) unumgänglich nöthig ist für die Constitution des Blutes vieler Thiere, so folgt daraus, dass der Zusatz von Kochsalz zu der Nahrung dieser Thiere so nothwendig ist, an allen Orten, wo die Futterpflanzen nicht phosphorsaures Natron oder andere Natronsalze enthalten, wie diess in Deutschland an vielen Orten der Fall ist. Man sieht leicht ein, dass das Kochsalz durch eine doppelte Zersetzung mit dem phosphorsauren Kali (welches in unseren Getreidekörnern vorherrscht) phosphorsaures Natron und Chlorkalium liefern kann, und dieses letztere Salz fehlt niemals in den Flüssigkeiten des Fleisches.

Was mir am eigenthümlichsten scheint, ist die Gegenwart der Milchsäure in den Flüssigkeiten der Muskeln der fleischfressenden Thiere. Ich habe aus dem Fleisch eines wilden Fuchses eine gleiche Menge Milchsäure gewonnen, wie sie etwa im Fleisch des Ochsen enthalten ist; und von einem andern Fuchs, den ich von Hrn. Bischoff zu diesem Versuch erhielt, welcher auf der Anatomie der Universität zweihundert Tage lang nur mit Fleisch gefüttert war, gewann ich eine nicht minder bedeutende Menge dieser Säure.

Ich habe die Zersetzung studirt, die das Kreatin unter dem Einfluss von Barytwasser erfährt. Durch fortgesetztes Kochen mit Barytwasser zerlegt sich das Kreatin in Harnstoff und in eine neue organische Basis. Der Harnstoff zersetzt sich in Ammoniak und in kohlensauren Baryt, welcher sich in kleinen, sehr deutlichen Krystallen abscheidet. Zieht man von der Zusammensetzung des Kreatins die Elemente des Harnstoffs ab, so gelangt man genau zu der der neuen Basis:

$$
\begin{array}{rl}
 & C_8\,N_3\,H_{11}\,O_6 \\
\text{Harnstoff} & C_2\,N_2\,H_4\;\;O_2 \\
\hline
\text{so hat man} & C_6\,N\;\;H_7\;\;O_4.
\end{array}
$$

Diese Formel ist durch die Analyse der Basis selbst und die des schwefelsauren Salzes gefunden worden. Sie drückt ein Aequivalent derselben aus, ist also isomer mit dem Lactamid von Pelouze.

Die neue Basis ist sehr löslich in Wasser. Wenn die Lösung zur Sirupdicke eingedampft ist, sondern sich grosse, sehr glänzende Krystalle aus, welche die Form der schwefelsauren Magnesia besitzen. Sie sind unlöslich in Alkohol und Aether. Die Basis ist ziemlich flüchtig und sublimirt bei einer Temperatur, welche noch nicht die des siedenden Wassers erreicht. Diese Eigenschaft, welche ich nicht vorhersehen konnte, war die Ursache eines grossen Verlustes dieser kostbaren Substanz bei ihrer Bereitung.

Die Zusammensetzung der neuen, im erwähnten Barytsalz enthaltenen stickstoffhaltigen Säure wird durch die Formel ausgedrückt:

$$C_{10}\,N_2\,H_6\,O_{10}.$$

Man sieht, dass diese Säure in einem Aequivalent dieselbe Menge Kohlenstoffatome einschliesst wie die Harnsäure. Ich zweifle daran, die Analyse und Untersuchung der anderen stickstoffhaltigen Säure, welche sich in den Flüssigkeiten des Fleisches, also auch in der Bouillon findet, anstellen zu können, und zwar aus Mangel an Substanz. Beide Säuren besitzen den Bouillongeschmack und stossen, auf Platinblech verbrannt, den Geruch nach gebratenem Fleisch aus. Das Kalisalz und die übrigen löslichen Salze der ersteren fällen die Kupfersalze vollständig; mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen weissen Niederschlag vom Ansehen des Thonerdehydrats; auch die Bleisalze werden gefällt. Alle Salze dieser Säure sind in Alkohol unlöslich, selbst in schwachem Weingeist. Die löslichen Salze der anderen Säure wirken nicht auf die Kupfer-, Silber- und die Bleioxydsalze; sie lösen sich in schwachem Alkohol und können krystallisiren. Die alkalischen Salze beider Säuren hinterlassen nach dem Glühen ein Gemenge von Cyanür und Cyanat.

LXXXII.
Notiz über zweifach-ameisensaures Kali und Natron.

Von

Bineau.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3. *Sér. T. XIX, p.* 291.)

(Auszug.)

In Folge meiner Untersuchung über die Dichte des Dampfes der Essigsäure versuchte ich eine Beziehung zwischen der ungewöhnlichen Verdichtung dieses Körpers und den zweifach-essigsauren Salzen aufzustellen. Ich habe nun auch die Ameisensäure in Bezug auf ihre Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden, geprüft und es zeigt sich, dass sich die Ameisensäure der Essigsäure ähnlich verhält.

Zweifach-ameisensaures Kali. Beim Auflösen von ameisensaurem Kali in erwärmter concentrirter Ameisensäure erhielt ich nadelförmige Krystalle, welche auf Fliesspapier getrocknet wurden. Die Mutterlauge lieferte im leeren Raume über Schwefelsäure und Kalk eine krystallinische Masse, wovon ein Theil zu Pulver gerieben und so lange im leeren Raume stehen gelassen wurde, bis man den Geruch der Ameisensäure nicht mehr wahrnahm.

Ein anderer Theil der krystallinischen Masse wurde zu Pulver gerieben, in Weingeist gelöst und zur Krystallisation befördert.

Die Analysen dieser Salze ergaben die Zusammensetzung des zweifach-ameisensauren Kali's:

$$C_4 H_4 O_4 + C_4 H_2 O_4, K.$$

Das zweifach-ameisensaure Kali krystallisirt leicht, es hat keinen Geruch und schmeckt stark sauer. An der Luft zieht es bald Feuchtigkeit an, es löst sich leicht in Ameisensäure, Weingeist und Wasser. Beim Auflösen in Wasser und Abdampfen dieser Lösung im Wasserbade tritt es an das Wasser ein Aequivalent Säure ab.

Zweifach-ameisensaures Natron. Nach dem Auflösen von neutralem ameisensaurem Natron in Ameisensäure wurden beim

Abdampfen der Lösung im leeren Raume Krystalle erhalten, die auf Fliesspapier getrocknet wurden. Sie zogen im Momente, als sie zwischen Papier ausgedrückt wurden, Feuchtigkeit an und das Salz wusch sich gewissermaassen durch das angezogene Wasser aus.

Die Analyse des Salzes ergab eine dem Kalisalze entsprechende Zusammensetzung.

Es ist, wie das Kalisalz, leicht löslich, äusserst zerfliesslich und verliert ein Aequivalent seiner Säure schon beim Abdampfen im leeren Raume.

LXXXIII.
Ueber die Hydrate.

Von

E. Frémy.

(Journ. de Chim. et de Phys. T. XI.)

Bekanntlich giebt es mehrere Theorien, die man vorgeschlagen hat, um die Stelle des Wassers zu erklären, die es in den Salzen einnimmt. Einige Chemiker betrachten die Säurenhydrate als wahre Wasserstoff-Säuren, andere gesellen sie den Salzen bei, in denen das Wasser die Stelle der Base vertritt. Einige nehmen an, dass die wasserfreien Säuren nur dem Wasser die Eigenschaft verdanken, mit Basen Verbindungen einzugehen; noch Andere vergleichen die Säurenhydrate mit Sauerstoffverbindungen, in denen der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt ist u. s. f. Ohne alle diese Hypothesen zu erörtern, muss ich gestehen, dass die Meinungen über diesen Gegenstand noch sehr getheilt sind.

Man weiss, dass in vielen Fällen eine gewisse Beziehung zwischen der Sättigungscapacität einer Säure und der Quantität Wasser, die sie als Hydrat enthält, nicht zu läugnen ist. Es wurde diess von Graham in seiner Arbeit über die Phosphorsäure bestätigt und auch von mir, hinsichtlich der organischen Säuren bei meiner Untersuchung über die Weinsäure und Paraweinsäure bewiesen. Ich zeigte, dass die Sättigungscapacität die-

ser beiden Säuren in dem Maasse abnehme, als sie ihr Hydratwasser verlören. Sollte man demnach nicht annehmen, dass alle Säuren, die ihr Hydratwasser abgegeben haben, zugleich die Fähigkeit verlieren, mit Basen Verbindungen einzugehen, und daher nicht mehr als Säuren zu betrachten sind? Diese für die chemische Statik so nahe liegende Frage schien mir vor Allem der Prüfung werth. Es ist als der wesentlichste Charakter der Säuren zu betrachten, sich mit Basen zu verbinden und sie zu sättigen und andere Säuren aus ihren Salzen nach Berthollet's Principe auszutreiben; um nun den Grad der Säure der wasserfreien Säuren zu bestimmen, liess ich sie auf wasserfreie Basen einwirken, oder auf Salze mit schwächeren Säuren als sie.

Dieser doppelten Prüfung unterwarf ich fast alle bekannten wasserfreien Säuren, wie die Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Borsäure, Zinnsäure u. s. f.

Diese Versuche bestätigten zum Theil schon bekannte Sachen und bewiesen, dass die eben erwähnten Säuren alle Eigenschaften einer Säure präsentiren, ohne die Vermittelung des Wassers nöthig zu haben. Um nur eines Beispiels zu erwähnen, zersetzt völlig trockene schweflige Säure trockenes kohlensaures Natron bei gelinder Wärme vollständig und bildet schwefligsaures Natron, das seinerseits durch eine wasserfreie Säure, die aber weniger flüchtig als die schweflige Säure ist, zersetzt werden kann.

Es scheint demzufolge eine Anzahl Säuren zu existiren, die alle ihre sauren Eigenschaften behalten, selbst wenn sie ihr Hydratwasser verloren. Ferner strebte ich festzustellen, ob alle Säuren fähig wären, mit Basen Salze ohne Hydratwasser zu bilden, und ob es nicht eine gewisse Anzahl Salze gäbe, in deren Zusammensetzung das Wasser als nothwendig erforderliches Element eintritt.

Im Allgemeinen nimmt man an, dass das Krystallwasser sich in den Salzen ausserhalb des Salzmolecüls befinde und dass dasselbe nur auf seine physikalischen Eigenschaften von Einfluss sei. Neuere Versuche scheinen jedoch zu beweisen, dass das Wasser in vielen Fällen unumgänglich nothwendig zur Constitution der Salze ist. Wurtz zeigte, dass die phosphorig- und unterphosphorigsauren Salze eine gewisse Menge Wasser enthalten, die ihnen nicht ohne vollständige Zersetzung entzogen werden kann.

Ich fand, dass derartige Hydrate weit zahlreicher sind, als man glaubt, und dass es Classen von Salzen giebt, deren Molecüle in der That ternär sind und durch die Verbindung einer Säure, einer Base und des Wassers entstehen. Regnault betrachtete schon längst das Krystallwasser der Salze als das Zwischenmittel, wodurch Salze gebildet werden, und dass es ihnen nicht ohne gänzliche Veränderung der Eigenschaften der Salze entzogen werden könne *).

Wenn die starken Säuren, wie die Schwefel- oder Salpetersäure, mit gleichfalls starken Basen Salze fast stets ohne Hydratwasser bilden, so glaubte ich, dass es sich vielleicht anders bei Säuren verhielte, bei denen die Verwandtschaft zu den Basen weniger deutlich hervortritt. Ich richtete deshalb mein Augenmerk hauptsächlich auf die Metalloxydhydrate, die sich in Alkalien lösen und als schwache Säuren betrachtet werden können; ich erkannte, dass diese Körper vorzugsweise die Eigenschaft haben, nur mit Basen, wenn sie Hydrate sind, Verbindungen einzugehen. Das Kupferoxydhydrat, bei gewöhnlicher Temperatur in trockner Luft getrocknet, ist zusammengesetzt aus:

$$CuO + 2HO;$$

in diesem Zustande ist es vollständig in Kali und Natron löslich, wenn diese im Ueberschusse zugesetzt werden; die Auflösung ist von schön blauer Farbe. Dampft man sie, selbst unter dem Recipient einer Luftpumpe, ab, so zersetzt sie sich und es scheidet sich wasserfreies Kupferoxyd ab, das sich in Alkalien nicht löst.

Die Oxydhydrate des Zinns, Antimons und des Chroms lassen sich, meiner Analyse zufolge, durch die Formeln ausdrücken:

$$SnO + HO;\ SbO_3 + HO;\ Cr_2O_3 + 10HO;$$

sie lösen sich sämmtlich in Alkalien, büssen aber ihre Auflöslichkeit ein, sobald sie ihr Hydratwasser verlieren. Ich überzeugte mich, dass die Unauflöslichkeit dieser Oxyde in den Alkalien nur in dem Verschwinden des Wassers seinen Grund hatte und nicht in jener isomerischen Modification, die gewisse Oxyde während des Glühens erleiden und die Chevreul sehr richtig mit dem Coaguliren des Eiweisses vergleicht.

---

*) Chevreul hat die verschiedenen Salze, welche aus derselben Base und derselben Säure bestehen, aber verschiedene Mengen Wasser enthalten, von einander getrennt.

Es war mir durchaus unmöglich, krystallisirte Verbindungen jener Hydrate mit Alkalien zu erhalten; denn beim Abdampfen, selbst im luftleeren Raume, bemächtigt sich das überschüssig angewendete Alkali des Hydratwassers und bewirkt dadurch das Ausscheiden des wasserfreien Oxyds. Nichtsdestoweniger liefern uns diese Verbindungen den unbestreitbaren Beweis, dass sie ohne Hydratwasser nicht bestehen können, und sie zeigen uns, dass manche Hydrate ihre Auflöslichkeit in Alkalien nur dem Hydratwasser verdanken.

Eine genaue Untersuchung der Zinn- und Antimonsäure lieferte mir überzeugende Beispiele von Hydraten, die sich, wie die vorhergehenden, mit den Basen verbinden, in Folge ihrer grössern Beständigkeit aber, ohne ihr Wasser zu verlieren, Hydratsalze bilden, die man leicht isolirt darstellen kann. Früher schon that ich dar, dass die Ansicht von Berzelius über die beiden Zinnsäuren keineswegs zulässig sei und dass sie verschiedene Aequivalente besässen. Neuere Entdeckungen bestätigen meine früheren Untersuchungen, sie bestätigen den Unterschied, den ich zwischen der Zinnsäure und der Säure, der ich den Namen *Metazinnsäure* gab, machte; es folgt aus meiner neuern Untersuchung, dass die Metazinnsäure mit Wasser 3 Hydrate bilden kann; das erste ist unlöslich in Salpetersäure, löslich aber in Ammoniak, und wird erhalten, indem man die Lösung eines metazinnsauren Salzes durch eine Säure fällt; das zweite bildet sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn und hat zur Formel:

$$Sn_5\,O_{10} + 10\,HO;$$

es ist unlöslich in Ammoniak und Salpetersäure; das dritte wird durch Trocknen des vorhergehenden bei einer Temperatur von $+ 130^{\circ}$ erhalten; seine Formel ist:

$$Sn_5\,O_{10} + 4\,HO.$$

Hauptsächlich aber bietet die Metazinnsäure in ihren Salzverbindungen ein besonderes Interesse dar und unterscheidet sich dabei wesentlich von der Zinnsäure. Zahlreiche Analysen beweisen es zur Genüge, dass die neutralen metazinnsauren Salze, bei grossem Ueberschuss des Alkali's gebildet, die allgemeine Formel haben:

$$Sn_5\,O_{10} + MO + 4\,HO,$$

während die zinnsauren Salze durch die Formel:

$$Sn\,O_2 + MO$$

ausgedrückt werden; das Aequivalent der Metazinnsäure ist folglich 5 Mal grösser als das der Zinnsäure. Ferner stellte ich durch entscheidende Versuche fest, dass die metazinnsauren Salze stets Hydrate, dass sie nothwendiger Weise ternär sind und sich zersetzen, wenn man ihnen das Hydratwasser entzieht; die Metazinnsäure verliert hierbei ihre saure Eigenschaft, die zinnsauren Salze können hingegen, wie fast alle anderen Salze, ohne Zersetzung entwässert werden. Die wesentliche Rolle, welche das Wasser in der Constitution der metazinnsauren Salze spielt, lässt sich leicht mittelst folgender Versuche ermitteln:

Erhitzt man metazinnsaures Kali, um ihm sein Wasser zu entziehen, so bewirkt man unmittelbar die Trennung der Säure von der Base; behandelt man das so entwässerte Salz mit Wasser, so löst letzteres nur Kali auf, ohne auch nur eine Spur von Metazinnsäure aufzunehmen, sie bleibt ungelöst zurück. Man bewirkt also hier eine ähnliche Zersetzung wie die, welche die Lösung des Kupferoxyds in Kali beim Erwärmen erleidet; beide Erscheinungen sind von einer und derselben Art. Die Entwässerung des metazinnsauren Natrons ist vielleicht noch merkwürdiger als die des Kalisalzes, denn sie findet unter + 100° statt. Dieses Salz ist in kaltem Wasser löslich; bringt man es aber in kochendes Wasser, so zersetzt es sich augenblicklich und im Wasser bleibt nur das Natron gelöst. Aus Vorstehendem geht das wichtige Resultat hervor, dass ein und dasselbe Oxyd, indem es sich mit verschiedenen Quantitäten Wasser verbindet, zwei Säuren bilden kann, die sich durch ihre Eigenschaften, ihr Aequivalent und ihre Art und Weise, Salze zu bilden, von einander unterscheiden. Das Zinnoxyd ist übrigens nicht das einzige, das dieses Verhalten zeigt.

Bei meinen Untersuchungen über Antimonsäure und die antimonsauren Salze untersuchte ich zuvörderst, ob die Antimonsäure sich nicht eben so wie die Zinnsäure in mehreren Verhältnissen mit Wasser verbinden könne; ich verglich zu diesem Zwecke die Hydrate, die ich theils durch Zersetzung des Antimonchlorids, theils durch Präcipitation eines antimonsauren Salzes mit Säure erhalten hatte. Es geht aus meinen Untersuchungen hervor, dass die nach verschiedenen Methoden bereitete und an trockner Luft getrocknete Antimonsäure eine constante Zusammensetzung zeigte, die der Formel: $SbO_5 + 4HO$ entspricht. Wenn

man sich der schon früher von mir aufgestellten Charaktere des Antimonsäurehydrats, auf verschiedene Art dargestellt, erinnert, so erkennt man, dass alle übereinstimmen und unabhängig von der Art und Weise der Darstellung sind; es geht daraus hervor, dass es nur ein einziges Hydrat der Antimonsäure giebt, oder mindestens, dass die übrigen Hydrate nur schwierig isolirt werden können. Wenn die Antimonsäure uns nur wenig Interesse darbietet, so sind dafür die Verbindungen, die ihre Salze mit dem Wasser eingehen können, um so interessanter. Ich beobachtete, dass jedes antimonsaure Salz sich mit dem Wasser in mehreren Verhältnissen verbinden und ternäre Gruppen, eine Art von Doppelsalzen, bilden kann, die sich nicht mit den gewöhnlichen Hydratsalzen vergleichen lassen; jede dieser Gruppen zeigt ein besonderes chemisches Verhalten, was sich im Verhältnisse ändert, als das Salz Wasser verliert. So bildet z. B. die Antimonsäure mit dem Kali ein wasserfreies Neutralsalz, das durch folgende Formel ausgedrückt wird: $Sb\,O_5 + KO$.

Dieses Salz ist in Wasser gänzlich unlöslich und löst sich erst durch längeres Kochen; es entsteht durch die Einwirkung des Salpeters auf Antimon und wurde ziemlich allgemein für ein saures antimonsaures Salz gehalten. Es kann sich in zwei verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verbinden; die eine dieser Verbindungen enthält 7 Aequivalente Wasser, ist krystallisirbar und hat die Eigenschaft, in Natronsalzen einen krystallinischen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag zu bewirken. Lässt man krystallisirtes antimonsaures Kali einige Minuten sieden, so nimmt es von Neuem Wasser auf und verwandelt sich in ein gummiähnliches Salz, welches die Eigenschaft verloren hat, in Natronsalzen einen Niederschlag zu erzeugen. Trocknet man letzteres Salz gelinde, so verliert es allmählig sein Wasser, durchläuft alle Zwischenstufen, die ich so eben beschrieb, bis es zur unlöslichen Modification des wasserfreien antimonsauren Kali's zurückgekommen ist. Jedes antimonsaure Salz kann eben so wie das Kalisalz mit Wasser zwei Hydratreihen bilden, die gemeinschaftliche Charaktere an sich tragen; so kann das antimonsaure Ammoniak, das ich der sorgfältigsten Prüfung unterwarf, auf gleiche Weise wie das Kalisalz, sich in zwei Verhältnissen mit Wasser verbinden. Das eine dieser Hydrate hat zur Formel:

$$(Sb\,O_5 + NH_3 + HO) + 6\,HO,$$

es ist krystallinisch und schlägt Natronsalze nieder; das andere enthält ein Aequivalent weniger und ist in Wasser vollständig unlöslich. Die geringfügigsten Umstände, wie eine gelinde Temperaturerhöhung oder die Einwirkung des Lichts, genügen oft, um 1 Aequivalent Wasser aus dem krystallisirten antimonsauren Ammoniak auszuscheiden und es in das andere, pulverförmige und unlösliche zu verwandeln.

Nachdem ich nun die Constitution der antimonsauren Salze festgestellt und die wichtige Rolle erörtert, die das Wasser in diesen Salzen spielt, beschäftigte ich mich speciell mit denjenigen antimonsauren Salzen, die als Reagens auf Natron angewendet werden können und vermittelst welcher ein Fabricant in Zukunft den hundertsten Theil kohlensaures Natron in der käuflichen Potasche entdecken kann.

In Vorstehendem sind die hauptsächlichsten Thatsachen beschrieben, die sich im Laufe der Untersuchung entwickelten; sie erlauben mir, daraus folgende Schlüsse zu ziehen:

1) Es besteht eine grosse Anzahl Säuren, die entwässert werden können, ohne die Fähigkeit zu verlieren, sich mit Basen zu verbinden.

2) Mehrere Metalloxydhydrate, die man als schwache Säuren betrachten muss, verdanken ihre sauren Eigenschaften nur dem Wasser, welches sie enthalten. Sie werden unlöslich in Alkalien, sobald sie ihr Hydratwasser verlieren.

3) Die zweite Oxydationsstufe des Zinns bildet zwei verschiedene Säuren. Die eine derselben, die Zinnsäure, hat die Formel: SnO_2, die andere: $Sn_5\,O_{10} + 4\,HO$; ich nenne dieselbe Metazinnsäure. Sie unterscheidet sich von der Zinnsäure nicht nur durch ihr grösseres Aequivalent, sondern auch durch die Eigenschaft, mit den Basen Verbindungen einzugehen, in denen das Wasser unumgänglich nothwendig ist und das nicht ohne Zersetzung des Salzes entfernt werden kann.

4) Auch die antimonsauren Salze können mit dem Wasser Verbindungen eingehen, die sich bei jeder Base wiederholen; ihre Charaktere sind eigenthümlich und wohl unterschieden. Verändert man das Verhältniss des Wassers, so erleidet das Salz eine Modification, die seine Haupteigenschaften völlig verändert.

Dieser erste Theil meiner Arbeit über die Hydrate bezweckte, den Einfluss zu zeigen, den das Wasser auf eine grosse Anzahl von Salzgruppen ausübt, und zu beweisen, dass es häufig das Wasser allein ist, welches die sauren Eigenschaften gewisser Metalloxyde bedingt. Im zweiten Theile werde ich die Eigenschaften und die Zusammensetzung einiger anderer Hydrate, vorzüglich der gold- und platinsauren Alkalien, die ich neuerdings krystallisirt erhielt, auseinandersetzen.

LXXXIV.

Ueber eigenthümliche Verwandtschaftsäusserungen.

Von

E. Millon.

(Journ. de Chim. et de Phys. Févr. 1847, *T. XIX.)*

Die von mir beobachteten Fälle eigenthümlicher chemischer Verwandtschaft beziehen sich auf den schwefelsauren Kalk und auf die Weinschwefelsäure. In der Constitution des schwefelsauren Kalkes und bei der Verbindung des Alkohols mit Schwefelsäure nimmt man zwei Erscheinungen wahr, die ohne Zweifel verschiedener Natur sind, jedoch eine wie die andere von der Zeit abhängen. So ist es Thatsache, dass Schwefelsäure, die man in Alkohol giesst, die Weinschwefelsäure erst nach Verlauf einer gewissen Zeit oder unter Bedingungen, die äquivalente chemische Kräfte darbieten, bildet; andrerseits weiss man, dass langsam gebildeter schwefelsaurer Kalk sein Verbindungswasser noch bei einer Temperatur zurückhält, bei welcher sich niedergeschlagener schwefelsaurer Kalk und Gipsmörtel längst entwässert.

Ich unterwarf deshalb den schwefelsauren Kalk und die Weinschwefelsäure einer genauen Untersuchung.

Schwefelsaurer Kalk.

Er enthält 2 Aeq. Wasser (SO + HO) + (CaO + HO). Nach Graham verliert er bei + 100° noch kein Wasser, wird aber wasserfrei bei + 130°.

Nach den von mir erhaltenen Resultaten bedarf aber Graham's Angabe einer nicht unbedeutenden Berichtigung.

Bei dem schwefelsauren Kalk, welches auch seine Form, sein Ursprung und seine Bildungsweise sein mochte, fand immer ein Verlust statt, der von 15—17 p. C. variirte; es entspricht diese Menge 1½ Aeq. Wasser. Die Menge des ausscheidenden Wassers ist vollkommen begrenzt und kann nicht mit dem Totalverlust verwechselt werden, der zwischen 20—22 p. C. variirt und 2 Aeq. Wasser entspricht.

Ich beschreibe die Versuche im Einzelnen.

I. Künstlicher schwefelsaurer Kalk, durch doppelte Zersetzung des Chlorcalciums mit schwefelsaurem Zinkoxyd in der Kälte präcipitirt und über Schwefelsäure getrocknet, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfand.

Sein Gewicht betrug 1,6785 Grm.

Er verlor in 6 Stunden, bei + 80—85° erhitzt, 0,2855, entsprechend 17 p. C.

Die Einwirkung einer Wärme von + 80—85° wurde während 7 Stunden fortgesetzt, in welcher Zeit kein Verlust stattfand.

Vollständig entwässert, verliert er 22 p. C.

II. Künstlicher schwefelsaurer Kalk; er wurde durch Zusammenbringen einer siedenden Lösung von Chlorcalcium mit einer siedenden Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd dargestellt und wie der vorhergehende getrocknet.

Sein Gewicht betrug 1,260 Grm.

Der Verlust bei + 80—85° = 0,198 Grm., entsprechend 15,71 p. C.

Bei längerem Erwärmen blieb das Gewicht unverändert.

Der Totalverlust war 0,263 Grm. oder 20,87 p. C.

III. Gipsmörtel.

Gewicht = 1,103 Grm.

Verlust bei + 80—85° = 0,170, entsprechend 16,22 p. C.

Totalverlust 0,225 Grm. oder 20,39 p. C.

IV. Schwefelsaurer Kalk, niedergeschlagen und darauf in Salzsäure gelöst, woraus er in spiessigen Krystallen krystallisirt.

Gewicht = 1,4815 Grm.

Er wurde 15 Stunden lang einer Temperatur von + 80 bis 85° ausgesetzt, ohne das Geringste von seinem Gewichte zu verlieren.

Ein Wasserverlust fand erst bei + 105° statt und betrug 0,228 Grm., entsprechend 15,38 p. C.

Die Wärme wurde darauf eine Stunde lang auf + 105° erhalten, ohne Gewichtsveränderung.

Der Totalverlust war gleich 0,308 Grm. oder 20,78 p. C.

V. Schwefelsaurer Kalk von Montmartre, krystallisirt in spiessigen Krystallen.

Gewicht = 1,073.

Bei + 80—85° kein Verlust.

Bei + 105° 0,165 Verlust oder 15,37 p. C.

Totalverlust 0,223, entsprechend 20,78 p. C.

VI. Fasergips.

Gewicht = 0,875 Grm.

Ohne Gewichtsveränderung einer Wärme von + 85° 15 Stunden lang ausgesetzt.

Bei + 105° betrug der Verlust 0,154 Grm., entsprechend 17,60 p. C.

Darauf 12 Stunden lang einer Wärme von + 105° ausgesetzt, ohne nur ein Milligramm am Gewicht zu verlieren.

Der Totalverlust = 0,198 Grm. oder 22,62 p. C.

VII. Alabaster von Volterre.

Gewicht = 1,723.

Bei + 80—85° kein Verlust.

Bei + 110° betrug der Verlust 0,270 Grm. oder 15,61 p. C.

Hierauf mehrere Stunden lang bei + 110° erwärmt, fand keine Gewichtsabnahme statt.

Der Totalverlust = 0,359 oder 20,83 p. C.

VIII. Schaumgips.

Gewicht = 2,1055 Grm.

Bei + 85° kein Verlust.

Bei + 110° betrug der Verlust 0,328 Grm., entsprechend 15,57 p. C. Eine fernere Gewichtsabnahme war auch bei längerem Erwärmen und gleicher Temperatur nicht wahrzunehmen.

Der Totalverlust = 0,448 Grm., entsprechend 21,27 p. C.

IX. Amerikanischer Fasergips.

Gewicht = 2,0955 Grm.

Bei + 85° kein Verlust.

Bei + 110° = 0,323 Grm. oder 15,41 p. C. Das Gewicht blieb bei + 110° constant.

Der Totalverlust = 0,431 Grm. oder 20,59 p. C.

X. Sicilianischer Gipsspath.

Gewicht = 2,0815 Grm.

Kein Verlust bei + 85°.

Bei + 110° 0,3245 Grm. oder 15,58 p. C.

Das Gewicht blieb bei fortgesetztem Erwärmen bei + 110° dasselbe.

Also alle natürlichen schwefelsauren Kalkarten verlieren ihr Hydratwasser erst bei + 105 und + 110°; eben so verhält sich der aus Salzsäure krystallisirte schwefelsaure Kalk. Künstlich bereiteter hingegen, gleichviel ob auf warmem oder kaltem Wege dargestellt, verliert schon $\frac{3}{4}$ seines Hydratwassers bei einer Temperatur von + 80 — 85°. Der Gipsmörtel entwässert sich ebenfalls schon bei dieser niedrigen Temperatur. Man sieht aus alle dem, dass diese Sulphate einen fractionirten Wasserverlust erleiden und dass der zweite Hydratzustand sich durch die Formel ausdrücken lässt:

$$2(SO_3) + HO + 2CaO.$$

Das letzte Viertel des Hydratwassers lässt sich nur schwierig vertreiben, wenn man nicht die Hitze bis nahe auf 200—300° steigert; bei 125—145° lassen selbst nach mehreren Stunden sich nur Spuren von Wasser abscheiden. Dieses Vermögen ist gewiss dem Brennen des Baugipses nur förderlich, weil es denselben vor gänzlicher Entwässerung, selbst bei gesteigerter Temperatur, schützt.

Ich fand, dass die wasserfreien Gipse, die stets einige Procente Wasser enthalten, dasselbe fractionirt verlieren. Ein Stückchen blättrigen Anhydrits von New-Yersey verlor 3,65 p. C. Wasser. Man könnte diese Menge dem letzten Viertel Wasser zuschreiben und würde sich vorstellen können, dass das Mineral von einer partiellen Entwässerung des ursprünglichen Gipses bei einer Temperatur von + 105—125° herrühre; dem war aber nicht so, die 3,65 p. C. Wasser wurden deutlich unterschieden

fractionirt ausgetrieben. Der erste Verlust fand bei + 105° statt und betrug 2,89 p. C.; das Gewicht blieb darauf unverändert, selbst bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme bei gleicher Temperatur. Das übrige Wasser, 0,76 p. C., konnte nur durch eine bei weitem höhere Temperatur ausgeschieden werden.

Folglich wurde dem Anhydrit wie dem Gipsmörtel das Wasser auf dieselbe Weise entzogen; wahrscheinlich hat der ursprünglich wasserfreie schwefelsaure Kalk aus der Atmosphäre Wasser aufgenommen, welche Meinung bestätigt wird, wenn man die undurchsichtigen Theilchen dieses Steines unter der Loupe betrachtet, indem sie aus kleinen Krystallen, aus veränderten Trapezoïden gebildet sind*).

Alkohol und Schwefelsäure.

Als ich vor einigen Jahren, bei Gelegenheit der Bereitung der Weinschwefelsäure, mit besonderer Sorgfalt verfuhr, das Mischen des rectificirten Alkohols und der Säure in einem Platintiegel vorgenommen hatte, der mit einem Gemenge von Eis und Kochsalz umgeben war, und darauf die Mischung sättigte, konnte

---

*) Die erste Bemerkung über die Unterschiede zwischen präcipitirtem und krystallisirtem schwefelsaurem Kalk war von Withering *(Philosophical Transactions)*. Er hatte bemerkt, dass künstlicher kohlensaurer Baryt sich vom natürlichen unterscheide, dass durch Hitze sich viel leichter aus ersterem die Kohlensäure austreiben lässt als aus dem natürlichen. Man schrieb dieses verschiedene Verhalten dem Wasser zu und diese Auslegung brachte Priestley auf die Idee, natürlichen kohlensauren Baryt durch einen Strom Wasserdampf zu zersetzen; Clément und Désormes erreichten dasselbe Resultat durch einen Luftstrom. — Die ausgezeichneten Untersuchungen von Descloizeaux und Delesse über den Barytocalcit thaten dar, dass dieses Mineral, das durch Wärme so äusserst schwer zerlegt werden kann, seine Säure beim Calciniren leicht abgiebt, wenn man es vorher in Salzsäure löste und dann beide Basen als kohlensaure niederschlug. Auch Pelouze in einer Abhandlung über die unterchlorige Säure machte einige Beobachtungen über den amorphen und krystallinischen Zustand einiger Körper; er führt an: 1) die vergleichungsweise schnellere Zersetzung des gelben und des rothen Quecksilberoxyds, 2) der Kreide, des isländischen Doppelspathes, und 3) des krystallisirten und amorphen Mangansuperoxyds. Das erste dieser Beispiele ist indess unrichtig, Gay-Lussac bestreitet auch das zweite, und das dritte müsste auch erst noch bestätigt werden.

ich keine Spur eines weinschwefelsauren Salzes erhalten. Später suchte ich zu erforschen, unter welchen Bedingungen die Bildung der Weinschwefelsäure vor sich gehen könnte, und entdeckte bald, dass sie von mehreren Umständen abhängig sei, von denen die wichtigsten sind: 1) das relative Verhältniss des Alkohols und der Schwefelsäure; 2) die Wärme, in welcher man das Mischen unternimmt; 3) die Erhitzung beider Flüssigkeiten in dem Augenblicke, wo man eine in die andere giesst, und 4) der Zeitraum, in welchem beide Flüssigkeiten im Contacte mit einander bleiben. Um diese Einflüsse von einander zu trennen und deutlich zu machen, wendete ich einen Alkohol und eine Schwefelsäure von völlig bekannter Zusammensetzung an. Die Schwefelsäure war Monohydrat $SO_3 + HO$ und der Alkohol war entweder absolut $C_4H_6O_2$ oder als Hydrat $C_4H_6O_2 + HO$. Die Folge wird lehren, dass diese Differenz in der Zusammensetzung des Alkohols dem Gange der Reaction durchaus nichts schadet.

Um die Menge der erzeugten Weinschwefelsäure zu schätzen, mischte ich eine gleiche Menge Schwefelsäure mit destillirtem Wasser, die vergleichsweise mit Alkohol gemischt wurde. Man setzt so viel Wasser zu, damit die Mischung mit der verdünnten Säure ein gleiches Volumen habe als der schwefelsaure Alkohol. Darauf zieht man aus jeder der beiden sauren Flüssigkeiten mittelst einer graduirten Pipette eine gleiche Quantität, sättigt eine nach der andern mit einer alkalischen Lösung in einer graduirten Burette und bemerkt die Grade.

Die Differenz der beiden Zahlen erlaubt uns, einen Schluss auf das Verhältniss der verbundenen Schwefelsäure zu ziehen; denn in dem Verhältniss, als die Schwefelsäure zu Weinschwefelsäure wird, sättigt sie die Hälfte weniger Base, und von dieser Bemerkung ausgehend, wird die Berechnung eine sehr einfache.

Wenn man gleiche Aequivalente wasserfreien oder wässrigen Alkohols mit Schwefelsäure mischt, so bemerkt man folgende Resultate:

Ist der Alkohol gut abgekühlt und giesst man die Säure nach und nach zu, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden, so findet durchaus keine Verbindung statt, mindestens behält die Säure ihre ganze Sättigungscapacität, und wenn man die Mischung beständig zur Abkühlung in Eis stehen lässt, so bleibt die Stärke der Säure mehrere Tage hindurch dieselbe. Aber schon eine

Temperatur von + 10 bis + 15° ist hinreichend, um die Stärke der Säure mehr und mehr zu vermindern, bis endlich nach 3 bis 4 Tagen 77 p. C. Weinschwefelsäure erzeugt sind. Man erhält demnach circa drei Viertel der Menge von Säure, die eigentlich aus der Schwefelsäure entstehen konnte, diess Verhältniss wird aber nie überschritten. Es bleibt dasselbe selbst bei monatelangem Hinstellen und selbst eine Temperaturerhöhung ist völlig unnütz. Nie entsteht, bei gleichen Aequivalenten Alkohol und Schwefelsäure, eine grössere Menge Weinschwefelsäure als 77 p. C., und wie man in der Folge sehen wird, ist diese die grösste Menge, die man je erhalten kann. Diese Bildung von 77 p. C., zu der eine Dauer mehrerer Tage und eine Temperatur von + 10 bis + 15° erforderlich ist, findet bei + 30 bis + 35° nach einigen Stunden und selbst nach einigen Minuten statt, wenn man das Gemisch in ein Wasserbad mit siedendem Wasser taucht, ja merkwürdig genug geschieht die Verbindung augenblicklich, wenn man den Alkohol auf einmal in die Schwefelsäure giesst, wobei sich die Flüssigkeit sehr stark erwärmt.

Wirklich kann man bei dieser Bildungsweise der Weinschwefelsäure 3 Quellen chemischer Action annehmen, die unter sich äquivalent sind; sie sind: die Zeit, die einwirkende Temperatur und das von selbst eintretende Erhitzen der Mischung. Ich versuchte mehrmals, die Einwirkung des Lichts zu substituiren, aber selbst die directe Einwirkung der intensivsten Sonnenstrahlen beschleunigte durchaus die Bildung der Weinschwefelsäure nicht.

Ein Gemisch von 2 Aeq. Alkohol und 1 Aeq. Schwefelsäure verhält sich dem vorigen völlig gleich, nur lässt sich leichter die Bildung der Weinschwefelsäure vermeiden. Zeit und Wärme äussern denselben Einfluss. Die Menge der erzeugten Weinschwefelsäure ist etwas geringer, sie beträgt 73—74 p. C. — Die Indifferenz des Lichtes ist dieselbe.

Wendet man aber auf 1 Aeq. Alkohol 2 Aeq. Schwefelsäure an, so ist der Verlauf der Sache ein ganz anderer; es bildet sich hierbei stets Weinschwefelsäure, oder vielmehr, giesst man die Säure in den Alkohol oder den Alkohol in die Säure, geschieht die Mischung in metallischen oder nicht metallischen Gefässen, sind letztere erwärmt oder nicht, die Menge der Weinschwefelsäure ist stets dieselbe. Allein nicht aller Alkohol verbindet sich mit aller Säure, die Einwirkung erstreckt sich auf nicht viel mehr

als auf die Hälfte des Gemisches, und nie wird die Menge der gebildeten Weinschwefelsäure 54 p. C. übersteigen. Dieses Verhältniss ändert sich nie; selbst durch lange Zeit fortgesetzten Contact und selbst einer Temperatur von + 100° mehrere Stunden lang ausgesetzt, bleibt die Sättigungscapacität des sauren Gemisches stets dieselbe. Das Volumen ändert sich nicht, wenn die Flüssigkeit auf + 100° erhitzt wird, folglich muss der nicht in Weinschwefelsäure übergegangene Alkohol durch eine unbekannte, besondere Affinität zurückgehalten werden.

Ich bin überzeugt, dass diese langsame Verbindung zweier, obschon gemischter Flüssigkeiten nicht isolirt dastehen wird, man wird auch andere Flüssigkeiten finden, die, wenngleich mischbar, doch erst mit der Zeit auf einander reagiren; dasselbe ist ohne Zweifel auch bei der Auflösung einer festen Substanz oder eines absorbirten Gases der Fall. In jüngster Zeit fand ich, dass Chlorwasserstoffgas und Schwefelsäure sich auf dieselbe Weise mit Cyanwasserstoffsäure verbinden. Letztere Beobachtungen werde ich später ausführlich veröffentlichen; sie wurden zufällig bei meiner Untersuchung über die Veränderung der Blausäure beobachtet.

LXXXV.

Ueber die Zersetzung des salpetrigsauren Ammoniaks.

Von

E. Millon.

(Journ. de Chim. et de Phys. Févr. 1847, *T. XIX.)*

Eine wässrige Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak zersetzt sich durch Erhitzen in Stickstoff und Wasser, denn:

$$NO_3 + NH_3 + HO = 2N + 4HO.$$

Bei genauerer Prüfung dieser Reaction fand ich, dass diese Zersetzung bald heftig, fast von selbst vor sich gehe, bald im

Gegentheile nur schwierig zu bewirken sei. Diese Unterschiede sind von einer Einwirkung kleiner Mengen abhängig; eine Auflösung von salpetrigsaurem Ammoniak kann in einem dünnwandigen Glase mehrere Stunden lang der Hitze eines Wasserbades ausgesetzt werden, ohne im geringsten zersetzt zu werden, wenn man vorher der Lösung einen Tropfen Aetzammoniak zusetzte. Diese Auflösung aber kann sich im Wasserbade augenblicklich stürmisch zersetzen, wenn man anstatt des Alkali's einen Tropfen irgend einer Säure, Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure, zusetzt. Auf diese Beobachtungen fussend, ward es mir leicht, salpetrigsaures Ammoniak darzustellen; ich leitete in überschüssige Aetzammoniakflüssigkeit das salpetrigsaure Product, das ich bei der Destillation von salpetersaurem Bleioxyd erhielt. Der Vorsicht halber brachte ich das Ammoniak in einen Platintiegel, der mit einer Frostmischung umgeben war. Ich dampfte in einer Atmosphäre von durch Kalk getrocknetem Ammoniakgas ab, wobei das salpetrige Ammoniak zuerst krystallisirte.

LXXXVI.

Atomgewicht der Talkerde.

Scheerer hat vor Kurzem das Atomgewicht der Talkerde (Pogg. Ann. LXIX, S. 535) in sechs Versuchen = 251,43, 251,04, 250,69, 251,22, 250,82 und 250,61, im Mittel also 250,97 erhalten. Bei diesen Versuchen war schwefelsaure Talkerde mit Chlorbaryum gefällt worden. Berzelius machte den Verf. darauf aufmerksam, dass vielleicht der erhaltene schwefelsaure Baryt nicht ganz frei von beigemengtem Talkerdesalz gewesen sein könne. Der Verf. hat deshalb seine Versuche in dieser Beziehung wiederholt. Dabei fand sich die Vermuthung von Berzelius bestätigt und es zeigte sich, dass durch den begangenen Fehler das Atomgewicht etwa um 0,39 zu klein erhalten worden war. Das Mittel von 7 Versuchen giebt nach der Correction 251,33 für das Atomgewicht der Talkerde.

(Pogg. Ann. 1847, No. 3.)

LXXXVII.

Die Wirkung des Zuckers auf die Zähne.

In einer Menge medicinischer Zeitschriften, unter andern auch in Heller's Archiv I. S. 64, ist eine Notiz verbreitet, welche von Larrey (aus der *Gazetta medica di Milano* 1844, *No.* 10 durch Heller entnommen) herrührt, wonach die zerstörende Wirkung des Zuckers auf die Zähne dadurch herbeigeführt werden soll, dass der Zucker sich mit dem Kalk der Zähne verbinde und diesen ausziehe, so dass Zähne, welche in gesättigter Zuckerlösung maceriren, opak und endlich gelatinös werden. Der Schmelz soll länger widerstehen, da er als fluorcalciumhaltig weniger gelöst wird als der schwefelsaure Kalk. — Wenn jene Angaben, die sinnlos nachgeschrieben sind, auf Versuchen beruhen, so müssen diese in höchst eigenthümlicher Art angestellt sein. Zuckerwasser löst freilich kaustische Kalkerde stärker auf als reines Wasser, jedoch ist diess, wie hinreichend bekannt, bei dem kohlensauren, schwefelsauren Kalk und dem Fluorcalcium nicht mehr der Fall, und Hr. L. wird doch nicht sogar geneigt sein, kaustischen Kalk in den Zähnen anzunehmen! Zähne und Knochen, welche 14 Tage in Zuckerwasser gelegen hatten, waren aber nicht erweicht, und die Flüssigkeiten zeigten dieselben Spuren von Kalksalzen, welche man findet, wenn man dieselben mit reinem Wasser erschöpft.

Md.

LXXXVIII.

Zusammensetzung einiger altgriechischen Bronzemünzen.

Göbel hat in einer kleinen Schrift: „Ueber den Einfluss der Chemie auf die Ermittelung der Völker der Vorzeit,“ Erlangen 1842, aus zahlreichen eigenen und fremden Analysen antiker Bronzen den Schluss gezogen, dass alle Legirungen, die von den

Griechen und ihren Colonien in Italien, Aegypten, Asien u. s. w. abstammen, aus Kupfer und Zinn, oder Kupfer, Zinn und Blei bestehen, *niemals aber Zink enthalten*, während in den römischen Legirungen sehr oft Zink vorkommt, entweder neben Kupfer, Zinn und Blei, oder blos neben Kupfer und Zinn, oder endlich mit Kupfer allein.

Ich habe Gelegenheit gehabt, einige griechische Bronzemünzen von unzweifelhafter Aechtheit, welche Hr. Prof. Ross in Halle an Ort und Stelle gesammelt und bestimmt hatte, im hiesigen Laboratorium untersuchen zu lassen. Die Zusammensetzung derselben dient zur Bestätigung von Göbel's Behauptung, in sofern sich in keiner der aus verschiedenen Zeitaltern stammenden Münzen Zink auffinden liess. Ich gebe in Folgendem die gefundene Zusammensetzung.

Erdmann.

1) *Alt-attische Münze.*

1,128	Grm.	gaben	0,141 Zinnoxyd	=	9,83	p. C.	Zinn,
„	„	„	0,025 schwefels. Bleioxyd	=	1,52	„	Blei.
0,874	„	„	0,114 Zinnoxyd	=	10,25	„	Zinn,
„	„	„	0,019 schwefels. Bleioxyd	=	1,48	„	Blei.

Mittel:

Zinn	10,04
Blei	1,50
Kupfer	88,46
	100,00.

A. Mitscherlich.

2) *Atheniensische Münze aus der römischen Zeit.*

0,337	Grm.	gaben	0,0305 Zinnoxyd	=	7,07	p. C.	Zinn,
„	„	„	0,082 schwefels. Bleioxyd	=	16,63	„	Blei.
1,334	„	„	0,120 Zinnoxyd	=	7,04	„	Zinn,
0,328	„	„	0,079 schwefels. Bleioxyd	=	16,45	„	Blei.

Mittel:

Zinn	7,05
Blei	16,54
Kupfer	76,41
	100,00.

A. Mitscherlich und E. Schmid.

3) *Athen. Münze.*

1,650 Grm. gaben 0,228 Zinnoxyd,
„ „ „ 0,135 schwefels. Bleioxyd.

Zinn	10,85
Blei	5,53
Kupfer	83,62
	100,00.

R. Wagner.

4) *Münze eines macedon. Königs.*

1,66 Grm. gaben:

Zinnoxyd 0,25 Grm.

Kupferoxyd 1,46 „

Zinn	11,44
Kupfer	87,95
	99,39.

O. Monse.

5) *Münze Alexanders des Grossen.*

1,076 Grm. gaben:

0,045 Zinnoxyd mit einer Spur Gold, daher purpurfarbig,

0,012 schwefels. Bleioxyd.

Zinn	3,28
Blei	0,76
Gold	Spur
Kupfer	95,96
	100,00.

Ernst Schmid.

6) *Münze Alexanders des Grossen.*

2,672 Grm. gaben:

0,309 Zinnoxyd mit Spuren von Gold,

0,0805 schwefels. Bleioxyd,

2,584 Kupferoxyd.

Zinn	10,242
Blei	2,311
Gold	Spur
Kupfer	86,762
	99,315.

R. Wagner.

Aus gleichem Gesichtspuncte hat endlich auch Prof. Marchand einige griechische Münzen aus derselben Quelle in seinem Laboratorium analysiren lassen, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

Eine attische Münze, vom Bergel. Ulich analysirt, gab:

11,58 Zinn,

0,27 Eisen,

87,89 Kupfer.

Eine andere attische Münze, vom Bergel. Heldt untersucht, bestand aus:

9,61 Zinn,
1,18 Eisen,
88,81 Kupfer.

LXXXIX.

Anwendung des Leidenfrost'schen Versuchs, um Quecksilber in einem glühenden Tiegel frieren zu lassen.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XIX. p. 383.)

(Aus einem Briefe von Faraday an Boutigny.)

... Ich habe einen Versuch angestellt, den ich in Ihrem Werke nicht angegeben finde, während sich darin ein ähnlicher findet, der von Dumas angestellt und S. 102 beschrieben ist. Es ist mir in der That gelungen, in einem glühenden Tiegel mit grösster Leichtigkeit das Quecksilber zum Gefrieren zu bringen. Ich erhitzte zuerst einen Tiegel zum Rothglühen und brachte hierauf Aether und dann feste Kohlensäure hinein. Hierauf tauchte ich ein Metallschälchen, worin sich 31 Grm. Quecksilber befanden, hinein. Dieses gefror in 3 Secunden. Es erschien sehr befremdend, dass das Quecksilber in einem glühenden Gefässe fror.

XC.

Ueber die Silicate.

Von

A. Laurent.

(Compt. rend. T. XXIII, p. 1050.)

(Auszug.)

Eine Vergleichung der Analysen der Silicate hat Hrn. Laurent überzeugt, dass $\frac{9}{10}$ der für sie bisher angenommenen

Formeln weder ihre Zusammensetzung noch ihre Constitution bezeichnen. Um diess zu beweisen, wählt er den Feldspath, Stilbit, Harmotom, Spinell (!), Oligoklas, Prehnit, Franklinit (!), Gahnit (!), Magneteisen (!), Mesotyp u. s. w., kurz, die am besten krystallisirten und untersuchten Mineralien.

Für den Harmotom, Phillipsit und Laumontit nehmen die Mineralogen die Formel $(\dot{Ca}, \dot{K}, \dot{Ba})_3\, S_6 + 4\, A_3\, S_6 + 18\, Aq$ an*), die uns lehrt, dass der Sauerstoff der einatomigen Basen zu dem der Thonerde, des Wassers und der Kieselsäure sich wie 1:4:6:10 verhält. Ziehen wir jetzt die Erfahrung zu Rathe, so finden wir folgende Verhältnisse:

1 : 4 : 6 : 11
1 : 4 : 7 : 13
1 : 2 : 4 : 7
1 : 5 : 7 : 15
1 : 7 : 8 : 15,

d. h. Verhältnisse, welche von dem Einfachen bis zum Doppelten variiren**). Die Differenzen sind bisweilen so gross, dass die Mineralogen sich genöthigt sehen, eine Species in zwei oder drei andere zu zerlegen, ungeachtet vollkommener Aehnlichkeit in der Form und den physikalischen Eigenschaften. So hat z. B. der *Chabasit*, den man durch $R S_2 + 3\, A S_2 + 6\, Aq$ bezeichnet, bei einer von Hrn. Dunoyer ausgeführten Untersuchung eine Zusammensetzung gegeben, die jener Formel + 1 At. Thonerdebisilicat + 2 At. Wasser entspricht***).

Angesichts ähnlicher Thatsachen muss man entweder darauf verzichten, die physischen Eigenschaften zur Charakteristik der Mineralien zu benutzen, oder der Meinung Derer beitreten, welche noch heute dem Systeme Werner's anhängen, d. h. den physischen Eigenschaften und der Form eine viel grössere Wichtigkeit als der chemischen Zusammensetzung beilegen.

Diese Schwierigkeit ist nicht die einzige, auf welche man

---

*) Die man besser $R S_2 + 4\, A S_2 + 6\, Aq$ schreibt. R.

**) Hr. Laurent sagt nicht, welche Analysen zu diesem Resultate führen. R.

***) Diese Angabe ist höchst unwahrscheinlich, denn die zahlreichen Analysen des Chabasits zeigen entweder das Sauerstoffverhältniss 1:3:8:6 oder 1:3:9:6. R.

beim Studium der Silicate stösst. Nicht blos die Varietäten derselben Species geben bei der Analyse eine abweichende Zusammensetzung, sondern eine und dieselbe Analyse führt oft zu mehreren Formeln, und selbst wenn die Mineralogen über die atomistische Zusammensetzung eines Silicats einig sind, weichen die Meinungen über die Anordnung der Atome ab *). Ein Mineral, welches die Einen als ein wasserhaltiges Bisilicat betrachten, sehen die Anderen als eine Verbindung von wasserhaltigem Silicat und Trisilicat an, oder als eine Verbindung von Trisilicat mit dem Hydrat der Basis u. s. w.

Selbst wenn die Analysen unter sich weniger differirten und die Mineralogen über die Formeln der Silicate gleicher Ansicht wären, so würde doch die Complication dieser Formeln und die grosse Anzahl von Atomen, die sie in sich schliessen, (für Hrn. Laurent) hinreichender Grund sein, sie zu verwerfen. In der That stösst man bei jedem Schritt auf Formeln der Art, wie die von Berzelius dem *Thomsonit* beigelegte, welche 190 Elementar-Atome enthält, und das ist noch bei weitem nicht die complicirteste Mischung eines Silicats **).

Bei dieser Unsicherheit hat Hr. Laurent gesucht, ein System zu finden, welches alle Widersprüche vereinigt und die Zusammensetzung der Silicate durch viel einfachere Formeln darstellt, welche frei von jeder Hypothese über die Anordnung der Atome sind. Er basirt dasselbe auf folgende Annahmen: 1) auf die Aequivalente des Hrn. Gerhardt; 2) auf die Formel der Kieselsäure = $\dot{S}i$; 3) darauf, dass die Kieselsäure mehrbasisch ist und gleich den 3 Modificationen der Phosphorsäure mehrere Säuren geben kann, wie die Entdeckung der drei Kieseläther von Ebelmen lehrt; 4) nimmt er an, dass die Atome theilbar seien, nicht in 2 oder 3 Theile, wie einige Chemiker glauben, sondern in eine Zahl, denen er keine Grenze setzt; 5) nimmt er an, dass alle Oxyde dieselbe Formel wie das Wasser haben, nämlich R_2 O,

*) Diess findet bekanntlich in der Chemie ganz allgemein statt. R.

**) Bei der Isomorphie von Kalk und Natron in gewissen Fällen schliesst das Atom des Thomsonits nur 58 Atome in sich. Enthält doch der Alaun, dessen Constitution Herr Laurent schwerlich angreifen möchte, 105 elementare Atome. R.

so dass das Eisenoxydul und Oxyd durch dieselbe Anzahl von Aequivalenten repräsentirt werden, oder, was dasselbe ist, er setzt voraus, dass das Eisen in die Verbindungen in zwei verschiedenen Modificationen eingeht. Die eine nennt L. *ferrosum* = F, die andere *ferricum* = f, deren Gewichte sich = 3 : 2 verhalten. Beide sind isomorph, so dass Eisenoxydul, Eisenoxyd, Thonerde, Kali, Natron, Kalk, Wasser in Verbindungen dieselbe Rolle spielen können. Folgende Thatsachen haben zu dieser eigenthümlichen Ansicht geführt.

Das Magneteisen, der Spinell, das Chromeisen, der Gahnit, der Pleonast und der Franklinit haben gleiche Form und werden als Verbindungen von Oxyden $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ betrachtet, der allgemeinen Formel $\dot{R}\dddot{R}$ gemäss. Hr. Laurent findet nun, dass die Erfahrung dagegen streitet und dass das Sauerstoffverhältniss nicht immer = 1 : 3 sei, sondern

im Gahnit 1 : 3—6,
im Spinell 1 : 6—11,
im Pleonast 1 : 5—7.

In dem Chromeisen variirt das Eisenoxydul von 18—36 p. C., das Chromoxyd von 36—60, die Thonerde von 6—20. In dem Magneteisen hat man $\dot{Fe} + \dddot{Fe}$ bis $3\dot{Fe} + 4\dddot{Fe}$*).

Hr. Laurent bezeichnet nun diese demselben Typus angehörigen Körper in Folge seiner oben erwähnten Annahmen mit

$$(F, f, Al, Mg, Zn)_2\,O.$$

Eben so würde sich die Mehrzahl der Silicate verhalten. Nehmen wir den Mesotyp als Beispiel, dessen Untersuchung dahin geführt hat, ihn in drei Species zu theilen, Kalk-Mesotyp, Natron-Mesotyp und Kalk-Natron-Mesotyp. Man nimmt an, dass auf gleiche Mengen Kieselsäure, Thonerde und jener Basen der erste 6, der zweite 7 und der dritte $6\frac{1}{2}$ At. Wasser enthält**).

---

*) Jene variirenden Verhältnisse finden sich nicht in den neueren, allein zuverlässigen Analysen, und die schwankenden procentischen Gehalte rühren, wie Jedermann weiss, von den isomorphen Bestandtheilen her. Das Magneteisen hat noch bei der letzten Untersuchung von Fuchs die einfachere Formel gegeben. R.

**) Hrn. Laurent's Angabe ist hier durchaus irrthümlich, die Anzahl der Wasseratome ist 2 und 3. Die Isomorphie erklärt sich daraus, dass $\dot{Na}$ isomorph ist mit $\dot{Ca} + \dot{H}$, deren Atomvolume proportional sind, sich = 2:3 verhalten. R.

Wenn die Quantitäten des Wassers verschieden sind, so können die drei Species nicht isomorph sein, und doch sind sie es. Nehmen wir aber die Summe des Sauerstoffs vom Wasser, der Thonerde und der übrigen Basen, so finden wir, dass bei allen der Sauerstoff der Kieselsäure sich zu jener Summe wie 60 : 57 und 63 verhält. Das Mittel ist 60 : 60.

Hr. Laurent bringt die Silicate unter sechs verschiedene Typen und nimmt an, sie seien vierbasisch. Bei gleicher Menge Basis nimmt die Menge der Säure in dem Verhältniss von 1, 2, 3, 4, 5 und 6 zu. Folgendes ist eine Uebersicht dieses Systems.

Erste Type. Silicate SiO_2R_4.

Cerit, Chloritspath, Staurolith (?), Chlorit.

Wasserhaltige oder basische Subtypen $SiO_2R_4 + nR_2O$.

a.	b.	c.
$+R_2O$	$+2R_2O$	$+3R_2O$
Marcelin	Seybertit	Saphirin
Sideroschisolith	Xanthophyllit	Seifenstein.

Zweite Type. Bisilicate $Si_2O_4R_4$.

Allanit, Amphodelit, Anorthit, Bucholzit, Sillimanit, Cimolit, Cyanit, Chlorophäit, Zoisit, Fowlerit, Gilbertit, Göckumit, Granat, Harmotom, Sismondin, Humboldtilith, Indianit, Ittnerit, Manganerz von Franklin, Williamit, Kirwanit, Knebelit, Lepidomelan, Lievrit, Olivin, Pennin, Phenakit, Phonolith, Pikrosmin, Polyadelphit, Prehnit, Saussurit, Spodumen, Vesuvian, Zirkon, Xenolith, Thephroït, Uwarowit, Schillerspath, Smelit, Hypersthen von Labrador.

Subtypen $Si_2O_4R_4 + nR_2O$.

a.	b.	c.	d.
$+R_2O$	$+2R_2O$	$+3R_2O$	$+4R_2O$
Andalusit	Mangankiesel v. Klapr.	Ripidolith	Miloschin
Karpholith	Plinthit	Kieselzink	Pinguit
Kieselzink v. Limburg		Sismondin	
Ottrelit			
Thomsonit			
Zeuxit.			

Dritte Type. Trisilicate $Si_3O_6R_4$.

Epistilbit, Glaukolith, Hydrophit, Labrador, Meerschaum, Porcellanspath, Ryakolith, Tachylith, Bawlit.

Subtypen $Si_2O_5R_4 + nR_2O$.

a.	b.	c.
$+R_2O$	$+2R_2O$	$+3R_2O$
Antrimolith	Gadolinit	Bol
Harringtonit	Pyrargillit	Umbra
Huronit	Xanthit	Hisingerit
Mesotyp	Gehlenit	Pholerit
Scolezit	Chlorit	Gymnit
Okenit	Ripidolith	Leuchtenbergit
Stellit	Pennin	
Vermiculith		
Polyargit.		

Vierte Type. Quadrisilicate $Si_4O_6R_4$.

Augit, Diallag, Hypersthen, Amphibol, Chromocker, Leucit, Skorilith, Sordawalith, Weissit, Wollastonit, Wichtyn, Glaukophan, Pimelit.

Subtypen $Si_4O_6R_4 + nR_2O$.

a.	b.	c.	d.
$+R_2O$	$+2R_2O$	$+3R_2O$	$+4R_2O$
Analcim	Cimolit	Chabasit	Erinit
Helvin	Dermatin	Triklasit	
Ledererit	Dioptas	Malthacit	
Nephrit	Laumontit	Serpentin	
Polylith	Razoumoffskin	Tuesit	
Jeffersonit	Rhodalith	Praseolith	
Spadait	Rosit	Iberit.	

Fünfte Type. Quintisilicate $Si_5O_7R_4$.

Achmit, Crichtonit, Amphibol (?), Oligoklas, Raphilith, Talk, Asbest, Babingtonit.

Subtypen $Si_5O_7R_4 + nR_2O$.

a.	b.	c.	d.
$+R_2O$	$+2R_2O$	$+3R_2O$	$+4R_2O$
Krokydolith	Apophyllit	Gedrit	Brevicit
Onkosin	Barsowit	Kerolith	Couzeranit
Pinit	Bergholz		Faujasit
	Brewsterit		Phakolith
	Cordierit		Villarsit
	Nuttalit		
	Troostit.		

Sechste Type. Sexsilicate $Si_6O_8R_4$.

Feldspath, Orthose, Jeffersonit, Michaelit, Neurolith, Albit.

Subtypen $Si_6O_8R_4 + nR_2O$.

a.	b.	c.	d.
$+R_2O$	$+2R_2O$	$+3R_2O$	$+4R_2O$
Pfeifenstein	Pyrophyllit	Antigorit	Leonhardit
	Acadiolith	Heulandit	
		Nephelin	
		Pikrophyll	
		Stilbit	
		Epistilbit.	

Achte Type. Octosilicate $S_8O_{10}R_4$.

Murchisonit, Petalit, Perlstein.

Nachschrift.

Was die im Eingange des vorstehenden Aufsatzes angeführte Formel betrifft, welche nach Hrn. Laurent's Versicherung von den Mineralogen für den Harmotom, Phillipsit und Laumontit angenommen wird, so ist zu bemerken, dass diese Meinung in Deutschland wenigstens niemals gegolten hat.

Für den *Harmotom* (Baryt-Kreuzstein) existiren zwei Formeln, nämlich 1) die von Köhler, welcher das Sauerstoffverhältniss von 1 : 3½ : 11 : 6 für $\dot{\mathrm{B}}\mathrm{a}$, $\dddot{\mathrm{Al}}$, $\dddot{\mathrm{Si}}$ und $\dot{\mathrm{H}}$ zum Grunde liegt, und 2) die von v. Kobell und mir angenommene, in welcher jenes Verhältniss = 1 : 4 : 10 : 6 ist. Die Differenzen des Versuchs sind darnach so unbedeutend, dass man schwerlich anstehen wird, der letzteren einfacheren den Vorzug zu geben.

Ganz dasselbe Sauerstoffverhältniss 1 : 4 : 10 : 6 findet sich bei dem Kalk-Kreuzstein oder dem sogenannten *Phillipsit* in den Analysen von Köhler, während zwei andere, gleichfalls als Phillipsit bezeichnete Substanzen eine andere Zusammensetzung haben, nämlich der Ph. vom Vesuv 1 : 3 : 6 : 7 nach Marignac, und der Ph. aus Irland 1 : 3 : 8 : 5 nach Connel. Dass diese Dinge nicht identisch sind, folgt aus der Beschaffenheit der Basen $\dot{\mathrm{R}}$, welche in dem ersten von Kalk und Kali, in dem zweiten von Kali und Kalk, in dem dritten von Kalk, Natron und Kali gebildet werden. Hier ist also eine genaue mineralogische Vergleichung

und Wiederholung der Analysen erforderlich, um über ihre Identität zu entscheiden.

Für den *Laumontit* geben allerdings die älteren Untersuchungen eine Annäherung an das Verhältniss 1 : 4 : 10 : 6, die neueren jedoch unzweifelhaft 1 : 3 : 8 : 4.

Aus allem diesen folgt, dass Hr. Laurent mit Unrecht die Mineralogen für jene Substanzen eine und dieselbe Formel annehmen lässt.

Hrn. Laurent's Aufsatz liefert wiederum den Beweis, dass die seltsamsten und paradoxesten Ansichten aus willkührlichen Annahmen hervorgehen. Zu diesen gehört ohne Zweifel die Isomorphie sämmtlicher als R_2O bezeichneter Oxyde, die den bisherigen Erfahrungen und den klarsten Analogien geradezu entgegentritt. Noch mehr muss man aber über die Masse unrichtig und einseitig aufgefasster und interpretirter *Thatsachen* erstaunen, welche Hrn. Laurent's Aufsatz enthält. Seine sogenannten Formeln sind keine Formeln, denn sie geben kein Bild von der *Constitution* der Verbindungen, welche gleichwohl gesucht werden muss, auch wenn die Erfahrung sie als hypothetisch darstellt. Schwerlich dürften Ansichten, wie die vorgetragenen, bei den Mineralogen und Chemikern irgendwo Anklang finden.

C. Rammelsberg.

XCI.

Ueber die Formel des Chondrodits.

Von

C. Rammelsberg.

Hr. Hermann in Moskau hat kürzlich (in diesem Journ. Bd. XL, S. 20) bei Gelegenheit der Untersuchung von russischen Mineralien die Bemerkung gemacht, die von mir für den Chondrodit gegebene Formel $MgFl + 2\,Mg_3\dddot{S}i$ entspreche den Analysen

nicht, weil sie mehr Kieselsäure voraussetzt, und müsse in $(\text{Mg Fl} + \dot{\text{M}}\text{g}) + 2\,\dot{\text{M}}\text{g}_3\dddot{\text{S}}\text{i}$ verändert werden.

Es wäre nicht unpassend gewesen, wenn Hr. Hermann hinzugefügt hätte, dass ich diesen letzteren Ausdruck bereits in meiner Abhandlung (Poggend. Ann. Bd. LIII, S. 130) mit dem ersten verglichen und aus welchen Gründen ich diesem den Vorzug gegeben habe.

XCII.

Notiz über die Nitrobichlor-Phensäure.

Von

Laurent und *Delbos*.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XIX, p. 380.)

Wir erhielten diese Verbindung, als wir Chlor in die bei 180—200° siedenden Oele des Steinkohlenöls leiteten und nachher die Producte der Einwirkung des Chlors mit Salpetersäure behandelten. Sie wurden zuerst mit ein wenig Wasser gewaschen und dann mit Ammoniak neutralisirt. Man kocht hierauf die Masse mit Wasser aus und erhält so aus den braunen Massen das Ammoniaksalz der Säure rein, welches man mit Salpetersäure zersetzt. Die Säure schiesst aus dieser Lösung in Krystallen an und kann durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden.

Die Säure ist gelb, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Weingeist und in Aether; plötzlich erhitzt, zersetzt sie sich unter Lichtentwickelung.

Die Krystallform ist ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis, dessen Flächen die Neigungen 88° und dessen Base die von 108° 20′—108° 30′ gegen die Flächen haben.

Die Nitro- und Chlorsäuren der Phenylreihe, so wie einige ihrer Ammoniak- und Kalisalze, krystallisiren in rechtwinkligen Prismen, deren Winkel zwischen 108—110° variiren.

Bei den beiden vorigen Säuren ist das Krystallsystem nicht einmal dasselbe, und dennoch findet man in der einen den Winkel 108, in der anderen den Winkel 106°.

I. 0,250 Substanz gaben 0,318 Kohlensäure und 0,035 Wasser.

II. 0,200 gaben 0,270 Chlorsilber oder 0,066 Chlor.

Diese Zahlen führen zu folgenden Resultaten:

	Berechn.	Gefunden.
C_{12}	34,61	34,70
H_6	1,44	1,55
Cl_4	34,04	33,00
N_2	6,73	
O_6	23,18	
	100,00.	

Das *Kalisalz* krystallisirt in sehr stark glänzenden Schuppen, welche unter einem gewissen Winkel blaues Licht, unter einem anderen carminrothes reflectiren. Es ist wasserfrei. Nach einer mit 0,15 Grm. angestellten Analyse enthält das Salz 18,5 Kali. Die Formel wäre demnach:

$$C_{12}Cl_4N_2O_6H_4K.$$

Sie erfordert 19,2 p. C. Kali.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in schön orangerothen Nadeln, die bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung sublimirbar sind.

0,200 Grm. gaben 0,255 Chlorsilber oder 31,2 p. C. Chlor.

Die Formel ist demnach:

$$C_{12}H_4Cl_2O_6 + H_4N_2.$$

Sie erfordert 31,5.

Mit der Phensäure verglichen, hat man:

Phensäure $C_{12}H_{12}O_2$

Nitrobichlor-Phensäure $C_{12}H_6Cl_4XO_2$ $(X = N_2O_4)$,

oder in Formeln von 2 Vol.:

$$C_6H_6O \text{ und } C_6H_2Cl_2XO.$$

Literatur.

Ueber die Alchemie. Ein Vortrag, im wissenschaftlichen Vereine zu Berlin am 20. Febr. 1847 gehalten v. R. F. Marchand, Dr. und Prof. der Chemie an d. Universität zu Halle. Halle, Ed. Anton. 1847. 8. 45 S.

Études chimiques sur les Cours d'eau du département de la Loire-Inférieure, considerés au point de vue de l'agriculture, de l'hygiène et de l'industrie; par Bobierre et Moride. Par. 1847.

Nouvelle branche de Physique, ou Études sur les corps à l'état sphéroïdal; par Boutigny, d'Evreux. Par. 1847.

Des Farines, considérées sous le rapport de l'alimentation; par Barse. Clermont-Ferrand 1846.

Analyse de l'eau minérale de Weissenbourg (Canton Berne); par M. de Fellenberg. Lausanne.

Traité des poisons ou Toxicologie appliquée à la Médecine légale, à la Physiologie et à la Thérapeutique; par Flandin. T. I.

Notice historique sur l'Empoisonement par l'arsenic, sur l'emploi de l'appareil de Marsh et des autres moyens de doser ce toxique; par F. E. Hillairet (D'Angoulême). Par. 1847.

Notice historique sur la Poudre-Coton; par Cottereau fils.

Anweisung zur sichern und leichten Bereitung der Schiessbaumwolle u. Schiessheede nach der Otto'schen Methode unter Anwendung der Salpeter-Schwefelsäuremischung. Von J. B. Osterbind, Oberlehrer an der höhern Bürgerschule zu Oldenburg. Oldenburg, Druck u. Verlag von G. Stalling. 1847. 8. 28 S.

Lehrbuch der Chemie v. J. J. Berzelius. Bd. IV, Lfg. 3. Dresden u. Leipzig in der Arnoldischen Buchhandlung. 1847.

Drittes Programm des physiologischen Instituts zu Jena. Jena 1847. Gedruckt bei F. Frommann. (Enthält: Ueber Bedeutung u. Benutzung des physiolog. Instituts. Vom Prof. Dr. Siebert. — Ueber die Vegetation der Futterwicke. Von Schleiden u. Schmid.)

XCIII.

Ueber die Flechten.

Von

W. Knop und ***G. Schnedermann.***

(Fortsetzung von Bd. XXXIX, S. 367.)

Bestandtheile der Cetraria islandica.

Untersuchungen ganzer Pflanzen, durch welche die sämmtlichen Bestandtheile derselben quantitativ ermittelt werden sollen, können zwar bei den jetzigen Mitteln nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen, indess schien es uns von Nutzen, durch möglichst genaue Bestimmung derjenigen Bestandtheile der isländischen Flechte, welche in früheren Arbeiten über dieselbe nicht schon ermittelt waren, einmal ein chemisches Bild einer Pflanze zu entwerfen, indem dadurch der Pflanzen-Physiologie für ihre weitere Entwickelung vielleicht brauchbares Material geliefert wird. Bei der einfachen Organisation der Flechten glaubten wir überdiess hier am leichtesten diesen Zweck erreichen zu können.

Der ganze Körper der Flechten besteht nur aus drei verschiedenen Arten von Zellen, die in ihrer Thätigkeit zu der der höher organisirten Gewächse in einer eigenthümlichen Beziehung stehen. Während nämlich bei letzteren der Pflanzenkörper durch Erweiterung und Vermehrung der Zellen und des Zelleninhaltes an Masse zunimmt, bildet die Flechtenzelle den Körper vorzugsweise aus der Intercellularsubstanz, mit welcher sie sich umgiebt und worin sie gleichsam nistet. Den Eigenschaften dieser Substanz, welche die Zellen der äussern Schicht der Flechten unter einander fest verbunden hält, verdanken die vegetirenden Zellen, von denen die zur Fortpflanzung dienenden kugeligen im Innern liegen, die Fähigkeit, unter ungünstigeren Bedingungen, als das Pflanzenleben im Allgemeinen zu ertragen im Stande ist, fortzuleben. Auch kann man die Umsetzung einiger Producte der vegetirenden Flechte aus ihren chemischen Eigenschaften folgern, wie

dieses weiter unten nach Aufzählung ihrer Bestandtheile geschehen soll.

Der Gehalt der ganzen Flechte an organischen Elementen und an unorganischen Bestandtheilen ergiebt sich aus folgenden Bestimmungen:

A. 1,313 Grm. bei 120° mittelst der Luftpumpe ausgetrockneter, frisch eingesammelter Flechte hinterliessen 0,012 Grm. Asche = 0,91 p. C.

0,573 Grm. Flechte, wie vorhin getrocknet, gaben 0,0057 Grm. Asche = 1,0 p. C.

0,2365 Grm. bei 120° getrockneter Flechte gaben 0,381 Grm. Kohlensäure und 0,124 Grm. Wasser = 43,55 p. C. Kohlenstoff und 5,83 p. C. Wasserstoff.

0,6585 Grm. bei 100° getrockneter Flechte gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,0535 Grm. Platinsalmiak = 0,0033 Grm. Stickstoff = 0,50 p. C.

Die procentische Elementar-Zusammensetzung der Flechte ist hiernach folgende:

Asche	1,00
Kohlenstoff	43,55
Wasserstoff	5,83
Stickstoff	0,50
Sauerstoff	49,12
	100,00.

Die organischen Substanzen der Flechte, nach Abzug von 0,9—1,0 p. C. Asche, enthalten in 100 Theilen:

Kohlenstoff	43,99
Wasserstoff	5,88
Stickstoff	0,52
Sauerstoff	49,61
	100,00.

Diese Elemente finden sich in der Flechte in folgenden näheren Bestandtheilen vertheilt.

Zellensubstanz.

Man erhält dieselbe nur äusserst schwierig rein und niemals farblos. Das Verfahren, welches wir dabei befolgten, zeigt, dass die Zellen mit wechselnden Ablagerungen der einzelnen Bestandtheile bekleidet sein müssen. Die ganze Flechte wurde zuerst mit concentrirter Salzsäure übergossen und diese 4 — 6 Mal nach eintägiger Berührung mit der Flechte und vorsichtigem Schütteln

erneuert. Hierauf wurde die Flechte durch ein Haarsieb von der Salzsäure befreit und mit einem Gemisch von Ammoniak und Weingeist so lange ausgezogen, bis sich diese Flüssigkeit nicht mehr färbte. Sie wurde dann wiederum durch ein Haarsieb von der Flüssigkeit getrennt, mit etwas Wasser abgespült und wieder mit Salzsäure behandelt. Diese zieht nun wieder geringe Mengen aus, und wenn die Flechte hiernach nochmals mit Ammoniak und Weingeist ausgezogen wird, so färbt sich dieses Gemisch von Neuem. Man muss diese abwechselnde Behandlung mit den beiden Flüssigkeiten sehr lange fortsetzen, bevor man den Rückstand als reine Zellensubstanz ansieht. Auch muss man nicht zu kleine Mengen der Flechte dazu anwenden, weil ein Theil derselben in der Flüssigkeit zergeht und fortgespült wird. Wenn die Flechte weder an Salzsäure noch an das Gemisch von Ammoniak und Weingeist etwas abtrat, erschien sie unter dem Mikroskope als locker in einander liegende fadenförmige Zellen und die Blätter in der Flüssigkeit selbst an den früher weissen Stellen durchsichtig und farblos. Die braune Substanz, welche sich aus der Cetrarsäure bildet, ist kaum durch diese Behandlung zu verringern. Die hierzu benutzte Flechte bestand aus grossen ausgesuchten Exemplaren, von welchen die Wurzelenden und braun gefärbten Theile zuvor so viel als möglich entfernt wurden. Nach dem Trocknen erschien aber die so erhaltene Zellensubstanz dennoch sehr braun und enthielt noch eine Spur Aschenbestandtheile.

0,3935 Grm. von dieser Zellensubstanz, bei 80° getrocknet, gaben 0,626 Grm. Kohlensäure und 0,325 Grm. Wasser = 0,1708 Grm. Kohlenstoff und 0,025 Grm. Wasserstoff.

B. In Procenten:

Kohlenstoff	43,4
Wasserstoff	6,4
Sauerstoff	50,2
	100,0.

Die Resultate, welche Mulder bei vielen Analysen von Cellulose phanerogamischer Gewächse erhielt und wonach derselbe die Formel der Cellulose $= C_{24}H_{21}O_{21}$ berechnet, liegen den hier für die Zusammensetzung der Flechtenfaser gefundenen sehr nahe.

Diese Formel erfordert nämlich:

		Berechnet.
C_{24}	Kohlenstoff	43,2
H_{21}	Wasserstoff	6,3
O_{21}	Sauerstoff	50,5.

Wir können daher die Zusammensetzung der Flechtenfaser, welche Rochleder und Held angeben, nach Denen der Wasserstoff und Sauerstoff in der Flechtenfaser nicht in demselben Verhältniss wie im Wasser enthalten sein sollen, nicht als richtig gelten lassen. Auch scheint es uns unmöglich, nach der Methode, welche diese Chemiker zur Reinigung der Flechtenstärke anwandten, diese frei von anderen Substanzen zu erhalten. Die Zellensubstanz der isländischen Flechte weicht obiger Analyse zufolge in ihrer Zusammensetzung nicht von der vieler phanerogamischer Pflanzen ab.

Um die Quantität der Zellensubstanz zu bestimmen, wurden nun 0,447 Grm. der Flechte, aus grossen und reinen Stücken bestehend und vorher bei 80° getrocknet, 6 Tage lang mit Salzsäure und hierauf mit Ammoniak und Weingeist behandelt. Dieses Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis das Gemisch von Ammoniak und Weingeist sich nicht mehr merklich färbte. Anfangs wurden die Flüssigkeiten durch ein Haarsieb von der Flechte getrennt und diese wurde, nachdem das Haarsieb umgekehrt war, durch die auf die Rückseite gegossene zweite Flüssigkeit wieder in ein Gefäss zurückgespült; später setzen sich die Stücke der Flechte leichter ab, so dass die Flüssigkeit abgegossen werden konnte. Man erhält auf solche Weise ein wenn auch nicht genaues, doch wenigstens ziemlich annäherndes Resultat. Die oben angegebene Menge der Flechte gab 0,075 Rückstand von Zellen oder 16,7 p. C.

C. Die 16,7 Theile Zellensubstanz enthalten nach der vorhergehenden Analyse B:

7,24	Kohle,
1,07	Wasserstoff,
8,39	Sauerstoff
16,70.	

Von den in 100 Theilen der ganzen Flechte enthaltenen Bestandtheilen = 43,55 Kohle, 5,83 Wasserstoff, 0,5 Stickstoff, 49,21 Sauerstoff und 1,0 Asche bleiben daher, wenn man die der Flechtenfaser abzieht, übrig:

36,31	Kohle,
4,76	Wasserstoff,
40,82	Sauerstoff,
0,50	Stickstoff,
1,00	Asche
83,39.	

Flechtenstärke.

Man kann die Flechtenstärke unter allen bis jetzt angewandten Lösungsmitteln am vollständigsten mit conc. Salzsäure ausziehen. Um ihre Quantität zu bestimmen, wurde sie mit absolutem Weingeist aus dieser Lösung gefällt. Man erhält aus der getrockneten Flechte etwa 70—73 p. C. Stärke, je nach dem Alter oder verschiedenen Standorten derselben.

Aus 0,283 Grm. der inneren, von der Rindenschicht befreiten weissen Längsfaser von *Usnea florida* zog Salzsäure eine Quantität Stärke aus, die, mit Weingeist gefällt und getrocknet, 0,2 Grm. wog, deren Menge also auch 70 p. C. ausmacht. Die rückständige Faser wog nach dem Eintrocknen auf einem gewogenen Uhrglase 0,08 Grm.

D. Bei einem Versuche erhielten wir aus *Cetraria islandica* von 1,00 Grm. getrockneter Flechte 0,20 Grm. Flechtenfaser und 0,70 Grm. mit Weingeist gefällte Stärke. Hierbei war indess die Faser nicht so vollkommen ausgezogen wie bei dem vorigen, besonders in Bezug auf die Quantität der Faser angestellten Versuche. Es ergiebt sich aber hieraus, dass die frische und junge Flechte ungefähr

17,0—20,0 Zellen und
73,0—70,0 Stärke

enthält.

Die Angaben über die Eigenschaften der Flechtenstärke, welche man bis jetzt in chemischen Büchern findet, scheinen uns in einiger Beziehung einer Berichtigung zu bedürfen. Legt man die Flechte in Jodwasser, so färbt sie sich blau. Die Stärke liegt nicht, wie bei phanerogamischen Pflanzen, in Körnern abgesondert, sondern sie bildet eine gleichartig zwischen den Zellen vertheilte, durch absorbirte Feuchtigkeit aufgequollene Masse. Zieht man sie mit Salzsäure aus und fällt sie daraus mit Weingeist, so kann man sie durch Behandlung mit absolutem Weingeist so von Wasser befreien, dass sie sich einigermaassen zu Pulver reiben

lässt. Legt man sie in einem Haartuch mehrere Tage lang unter fliessendes Wasser, so erhält man sie so frei von anhängender Salzsäure, dass sie nach dem Verbrennen mit Natron und Salpeter nur noch Spuren derselben in dem Rückstande erkennen lässt. Sie quillt in Wasser auf wie die vegetirende Flechte, wird etwas schlüpfrig und in diesem Zustande durch Jod blau gefärbt, wie die frische Pflanze selbst. Kocht man diese Stärke nun mit Wasser, so bildet sie eine vollkommen klare Lösung, die sich beim Verdunsten an der Oberfläche mit einer Haut überzieht. Die durch Kochen gelöste Stärke wird bei Zusatz von Jodwasser nicht mehr blau, sie nimmt, wie die Abkochung der Flechte, die braune Farbe des Jods an oder wird auch wohl etwas grünlich. Aus einer Abkochung junger und frisch eingesammelter Flechte fällten wir die Stärke, indem wir zu der noch heissen Flüssigkeit Weingeist hinzusetzten. Die hierauf mit Wasser vom Weingeist befreite Stärke verhielt sich wie die mit Salzsäure ausgezogene; sie wurde nun ebenfalls mit Jod blau, während die Abkochung selbst, aus welcher sie gefällt war, sich mit Jod nicht bläute. Demnach scheint es uns, namentlich wenn man Liebig's Ansicht, dass die blaue Farbe von durch Flächenanziehung in einem fein vertheilten Zustande auf die Stärke gefälltem Jod herrühre, annimmt, dass die Flechtenstärke sich dadurch von der gewöhnlichen unterscheidet, dass sie sich mit Wasser in zwei verschiedenen Zuständen verbindet. In ihrem natürlichen Zustande, den die mit Salzsäure ausgezogene Stärke unverändert beizubehalten scheint, quillt sie mit kaltem Wasser blos auf und wird sie durch Jod gebläut. In heissem Wasser verändert sie sich in der Weise, dass sie Wasser aufnimmt und sich darin löst und beim Erkalten eine Gallerte bildet, die durch Jod nicht blau wird. Entzieht man ihr vor dem Eintrocknen wiederum ihren Wassergehalt durch Weingeist, so erhält man sie wieder in ihrem natürlichen Zustande; sie quillt dann mit kaltem Wasser nur auf und nimmt mit Jod wieder die blaue Farbe an. Dass die mit Jod nicht blau werdende Modification dieselbe Zusammensetzung hat wie die gewöhnliche, ist bekannt; es blieb daher nur übrig, zu prüfen, ob diess auch bei der mit Salzsäure ausgezogenen Stärke der Fall ist.

I. 0,5285 Grm. trockner Flechtenstärke gaben, mit Sauerstoffgas*)

*) Bei der Verbrennung mit Sauerstoffgas wenden wir das Kupfer-

verbrannt, 0,819 Grm. Kohlensäure = 44,4 p. C. Kohlenstoff.

II. 0,5468 Grm. derselben gaben 0,3165 Grm. Wasser = 6,0 p. C. Wasserstoff.

Diese Resultate stimmen — vielleicht zufällig — ganz vollkommen mit der nach der Formel der gewöhnlichen Stärke berechneten Zusammensetzung überein:

C_6	44,4
H_5	6,0
O_5	49,6
	100,0.

In den 70,0 p. C. Stärke, welche in dem Versuch C. der Quantität von 16,7 Zellen annäherungsweise entsprechen, sind enthalten:

31,08	Kohlenstoff,
4,20	Wasserstoff,
34,72	Sauerstoff
70,00.	

Zieht man diese von den nach Abzug der Zellensubstanz für 100 Theile der Flechte übrig gebliebenen Elementen (S. 389) ab, so bleiben von denselben noch übrig:

36,31—31,08	= 5,23	Kohlenstoff,
4,76— 4,20	= 0,56	Wasserstoff,
40,82—34,72	= 6,10	Sauerstoff,
	0,50	Stickstoff,
	1,00	Asche.

---

oxyd in geschmolzenem Zustande, durch zwei Siebe von feinem Pulver befreit und in kleinen gleichartigen Stücken erhalten, an, mit welchen ein 3 Fuss langes Verbrennungsrohr 1½ Fuss lang vollständig, ohne Bahn zu lassen, gefüllt wird. Auf das Kupferoxyd kommt an beiden Enden ein Pfropf von Kupferdraht. Vor der Verbrennung glüht man das Kupferoxyd in diesem Rohre selbst aus, indem Luft aus dem Trockenapparat darüber gesogen und der leere Theil des Rohres ebenfalls durch einige Kohlen erhitzt wird. Die Substanzen muss man je nach ihrer Natur verschieden behandeln. Die, welche leicht mit Sauerstoffgas Verpuffungen veranlassen, bringen wir in nicht zu engen Glasröhrchen, die an beiden Enden offen sind, mit diesen in's Verbrennungsrohr. Die Glasröhrchen ruhen auf einem Streifen von Messingsiebboden, welcher dicht hinter das noch glühende Kupferoxyd geschoben wird. Mit gehöriger Vorsicht kann man auf diese Weise die Verbrennung der Substanz beobachten und ein und dasselbe Verbrennungsrohr sehr oft benutzen. Man erhält hierbei den Wasserstoff, so lange der Trockenapparat für das Sauerstoffgas gut im Stande ist, nicht im Ueberschuss,

In Aether und Weingeist lösliche Bestandtheile.

Durch Auskochen der isländischen Flechte mit Weingeist unter Zusatz von kohlensaurem Kali erhält man nach dem Sättigen mit Essigsäure, Abdestilliren des Weingeistes und Zusatz von noch mehr Wasser zum Rückstand ein Gemenge von Cetrarsäure, Lichesterinsäure, Thallochlor, einem Fett und einem noch unbestimmten Körper. Hält man bei dem Auskochen der Flechte die Luft ab, so werden von der Cetrarsäure und dem Flechtengrün nur einige Procente des Gewichtes derselben in braune humusartige Producte verwandelt. Die ganze Menge der auf solche Weise mit Wasser abgeschiedenen Materien beträgt 2—3 p. C. der trocknen Flechte. Das Gemisch enthält sie in veränderlicher Menge je nach der Beschaffenheit der Flechte, allein der Hauptmenge nach besteht es immer aus Cetrarsäure; geringer ist darin die Menge der Lichesterinsäure, noch geringer die des Fettes; der unbestimmte, in unserer Abhandlung (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LV, S. 164 u. d. Journ. Bd. XXXVI, S. 111) mit *C* bezeichnete Körper fehlte bei einer Darstellung dieser Stoffe ganz und das Flechtengrün macht in diesem Gemenge etwa 1 p. C., also kaum 0,0003 des Gewichtes der Flechte aus. Von diesen Körpern enthält

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
die Cetrarsäure	60,0 p. C.	4,7 p. C.
die Lichesterinsäure	70,0 „	10,1 „
der Körper *C*	69,0 „	11,1 „

Da die Cetrarsäure bei weitem die grössere Quantität in dem Gemenge ausmacht und die Kohle $\frac{3}{5}$ ihres Gewichtes beträgt, so sind in den 3 p. C. der in Weingeist und Aether löslichen Bestandtheile der isländischen Flechte etwas mehr als

1,8 p. C. Kohlenstoff
und 0,03 „ Wasserstoff
und weniger als 0,70 „ Sauerstoff enthalten.

Subtrahirt man diese Mengen von dem nach Abzug der Stärke und der Zellensubstanz gebliebenen Rest (S. 391), so bleiben noch ungefähr:

5,00—1,8 = 3,20 Kohlenstoff,
0,56—0,03 = 0,53 Wasserstoff,
6,10—0,70 = 5,40 Sauerstoff,
0,50 Stickstoff,
1,00 Asche.

In Wasser lösliche organische Bestandtheile.

Zu diesen sind ausser der Stärke die von Berzelius angegebenen Bestandtheile, nämlich 3,6 p. C. Zucker, 3,7 p. C. Gummi, 7,0 gelber Extractivstoff und die von Pfaff darin entdeckte Lichensäure, welche Schödler als mit der Fumarsäure identisch erwies, zu zählen. Diese müssen in der jungen und frischen Pflanze zusammengenommen annäherungsweise 3,20 Kohle, 0,52 Wasserstoff und 5,40 Sauerstoff enthalten. Die mit Wasser zerdrückte Flechte reagirt sauer, und diese Reaction muss somit der Fumarsäure zugeschrieben werden. Die von Berzelius angegebenen Mengen mögen mit dem Alter der Pflanze wechseln, da sie sich mit dem uns noch übrigbleibenden Reste nicht in Einklang bringen lassen.

In Wasser und siedendem Weingeist unlösliche organische Bestandtheile.

Ausser der Flechtenfaser ist die braune Substanz, welche durch Oxydation der cetrarsauren Salze entsteht, in ihren Verbindungen mit Erden und Metalloxyden unlöslich, selbst wenn man einige Tropfen Ammoniak hinzusetzt. Die Flechtenfaser ist so damit durchdrungen, dass man durch alle von uns angewandten Lösungsmittel sie nicht vollkommen daraus entfernen kann. Es sind ausser den cetrarsauren Alkalien, wie wir schon früher angegeben, auch noch die Verbindungen derselben mit den alkalischen Erden, worin die Säure sich leicht oxydirt. Mit Aetzkalk und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter eine Glocke mit Sauerstoff gebrachte Cetrarsäure absorbirte im Verlauf von 3 Tagen schon ein sehr merkliches Quantum des Gases und bildete eine braune Flüssigkeit. Wir haben die durch Sauerstoff-Aufnahme entstehende braune Substanz analysirt. Sie wurde dargestellt durch Kochen der Cetrarsäure mit Kali bei Luftzutritt, bis die Flüssigkeit den bittern Geschmack vollkommen verloren hatte. Aus dieser Auflösung wurde sie mit Salzsäure gefällt und gut ausgewaschen.

0,3135 Grm. derselben, bei 80° getrocknet und mit Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,1225 Grm. Wasser und 0,6985 Grm. Kohlensäure = 4,3 p. C. Wasserstoff und 60,7 p. C. Kohlenstoff.

Diese Resultate stimmen mit der Formel:

	Berechnet.
C_{20}	60,66
H_{12}	4,3
O_{13}	35,0
	100,0.

Subtrahirt man dieselbe von der Formel der

$$\text{Cetrarsäure} = C_{34}\ H_{16}\ O_{15}$$
$$-\ C_{30}\ H_{13}\ O_{13},$$

$$\text{so bleiben}\ C_4\ H_3\ O_2.$$

Bei der Behandlung der Cetrarsäure mit Kali, Kalk oder Ammoniak unter Luftzutritt war es uns nicht möglich, ausser Kohlensäure eine an die Basen gebundene Säure, welche aus der Cetrarsäure, indem sich der braune Körper bildete, ausgetreten wäre, nachzuweisen. Da nämlich die Flechte Fumarsäure enthält, so haben wir nicht versäumt, diese Säure besonders in dem nach Abscheidung der braunen Substanz gebliebenen Rückstand zu suchen. Vielleicht findet die Oxydation, wenn sie auch künstlich nicht so hervorgebracht werden konnte, in der Flechte dennoch so statt, dass die Gruppe $C_4 H_3 O_2$ noch 2 O aufnimmt. Man hat nämlich $C_4 H_3 O_2 + 2\,O = C_4 H_2 O_3 + HO$ = Fumarsäurehydrat. Die braune Substanz ist in Wasser ein wenig löslich und färbt es bräunlich. Sie verbindet sich mit Basen. Mit Ammoniak über Schwefelsäure eingetrocknet, bildet sie eine nachher in Wasser mit dunkelbrauner Farbe lösliche Verbindung, welche Erd- und Metalloxydlösungen fällt. Sie enthält den Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniss des Wassers und gehört ihren Eigenschaften nach zu den der Humus- oder Ulminsäure ähnlichen Körpern. Wir bringen daher für sie den Namen *Lichulminsäure* in Vorschlag.

Die vegetirenden Flechten sind oft sehr braun, oft nur stellenweise, oft gar nicht braun gefärbt. Unter allen Umständen beträgt die Gewichtsmenge der braunen Substanz so äusserst wenig, dass sie bei gewogenen Quantitäten nicht in Betracht kommt, da die Menge, welche dazu erforderlich ist, eine Pflanze mittelst der Lösung dieser braunen Substanz braun zu färben, äusserst gering ist. Die braunen Stellen entfärben sich auch oft wieder in den vegetirenden Flechten.

Unorganische Bestandtheile.

Die Analyse der Asche dieser Flechte hatte ausserordentlich viele Schwierigkeiten. Wiewohl besonders grosse Pflanzen dazu gewählt wurden, welche sich leichter abwaschen und reinigen liessen, fanden sich in der Asche beim Schlämmen stets kleine Granitkörnchen und Glimmerblättchen, welche in den hohlen, rings herum verwachsenen Theil mechanisch eingeschlossen waren. Es blieb uns nichts weiter dabei übrig, als die möglichst gereinigte Flechte zu verbrennen, die Asche, ohne sie zu reiben, vorsichtig zu schlämmen und mit dem hierzu gebrauchten Wasser einzutrocknen. Wir haben die Asche als hinlänglich rein angesehen, wenn wir darin keine wesentliche Menge Thonerde mehr fanden.

In 100 Theilen der Asche, welche 1,9—1,0 p. C. der jungen Flechte beträgt, fanden sich nach Abzug der Kohlensäure und 1 p. C. Thonerde:

	I.	II.	III.
Kieselsäure	41,6	40,0	43,7
Kali	20,3		
Natron	2,3		
Kalk	5,8		
Talkerde	8,3		
Eisenoxyd	6,9		
Manganoxyd	7,2		
phosphors. Eisenoxyd	6,5		
	98,9.		

Die Asche, wenn sie durch sehr schwaches Erhitzen im Muffelofen erhalten ist, enthält viel Kohlensäure, braust daher stark mit Säuren. Die Bestimmungen der Kohlensäure, um daraus auf den Gehalt an pflanzensaurem Alkali zu schliessen, führt der grossen Menge Kieselsäure halber, die bald mehr, bald weniger davon austreibt, zu keinem brauchbaren Resultate. Beim Benetzen mit Wasser nimmt die Asche durch ihren grossen Eisenoxyd- und Manganoxydgehalt eine schwarzbräunliche Farbe an.

Die untersuchten Flechten waren am Brocken, wo der Boden eine auf Granitsand ruhende, 5—10 Fuss hohe Torflage ist, gesammelt. Die Asche der Flechte enthält alle Bestandtheile des Brockengranits, mit Ausschluss der Thonerde. Beim Verwittern desselben findet man in den Rissen stets braunschwarze Flecken von Mangan- und Eisenoxyd, welche somit gelöst gewesen sein müssen und zeigen, dass diese Bestandtheile zu den durch kohlensaure Wässer leichter ausziehbaren Substanzen gehören, deren

Lösungen der Pflanze im Boden zugeführt werden. Die Thonerde können wir nicht als der Asche angehörig betrachten, da wir uns von der Unmöglichkeit überzeugten, ein so bedeutendes Volumen der Flechte, als erforderlich ist, um 3—4 Grm. Asche zu gewinnen, ganz rein von anhängenden und eingeschlossenen Theilen des granitischen Bodens zu befreien, wiewohl wir alle Wurzelenden der Pflanze abgeschnitten hatten. Ein hieraus erwachsender Fehler, namentlich in Bezug auf den Kali- und Kieselsäuregehalt, ist gleichfalls unvermeidlich, indessen so gering, dass er das Resultat nicht unbrauchbar macht.

Es ist nicht uninteressant, die grosse Anzahl von Stoffen zu übersehen, welche in einer so einfachen Pflanze sich finden, deren Rindenschicht aus sehr feinen fadenförmigen Zellen und einer darauf folgenden, von etwas stärkeren ästigen, und endlich einer inneren, aus kleinen kugeligen Keimzellen, welche namentlich an den jüngsten Theilen entwickelt ist. Die ganze Pflanze, die also nur aus drei verschiedenen Zellenorganen besteht, enthält:

		Gewicht der Elemente.		Gewicht der Oxyde.
die Elemente:	Kohlenstoff	43,55	Kalium	0,203
	Wasserstoff	5,83	Natrium	0,023
	Sauerstoff	49,21	Magnesium	0,083
	Stickstoff	0,50	Calcium	0,058
	Chlor	Spur	Mangan	0,072
	Schwefel	Spur	Eisen	0,069
			Silicium	0,416.

Aus diesen Elementen sind die folgenden bis jetzt gefundenen näheren Bestandtheile gebildet:

			C	H	O	N
70,0	p. C.	Flechtenstärke = $C_6H_5O_5$, darin	31,08	4,20	34,72	„
16,7	„	Flechtenzellensubst. = $C_{24}H_{21}O_{21}$	7,2	1,07	8,39	„
2,0	„	Cetrarsäure = $C_{34}H_{16}O_{15}$	1,8	0,3	0,7	(?)
0,9	„	Fett CHO (?) Lichesterinsäure = $C_{29}H_{25}O_6$ Körper (*C*) CHON (?)				
weniger als 0,001	p. C.	Lichulminsäure = $C_{30}H_{13}O_{13}$ Thallochlor CHO (?)				
8,0	„	Zucker (Berzel.) = $C_{12}H_{12}O_{12}$ Gummi (Berzelius) Extract (?) Fumarsäure $C_4H_2O_3$	3,55	0,3	5,5	„
„	„	ein Körper, dessen Stickstoffgehalt =	„	„	„	0,5

1,9 oder 1,0 p. C. Asche, worin:

Kali	0,200
Natron	0,023
Kalk	0,058
Talkerde	0,083
phosphors. Eisenoxyd	0,065
Eisenoxyd	0,069
Manganoxyd	0,071
Kieselsäure	0,410.

Anordnung dieser Stoffe und ihre Eigenschaften, mit denen der vegetirenden Flechte verglichen.

Durch atmosphärische Einflüsse weniger veränderliche Bestandtheile sind:

1) *Flechtenstärke.* Sie bildet die Hauptmasse der Intercellularsubstanz, ist an der Luft an und für sich unveränderlich, geht aber beim Kochen mit Schwefelsäure leicht in Traubenzucker über und kann somit, wenn in der Flechte ein wie das Diastas wirkender Körper vorhanden ist, auch wahrscheinlich leicht, wie die gewöhnliche Stärke, in Zucker übergehen. Sie ist in kaltem Wasser nicht absolut unlöslich, quillt aber darin nur auf und verliert bei langem Auswaschen mit kaltem Wasser nur sehr wenig an Gewicht. Mit Wasser aufgequollen, ist sie etwas schlüpfrig und elastisch. Sie ist unter den Substanzen der Flechte die einzige, welche, indem sie trocken in Wasser gelegt wird, ihr Volumen vergrössernd, aufquillt, und trocknet äusserst schwierig aus. Lediglich den Eigenschaften der Stärke verdankt die Flechte daher ihre Fähigkeit, nach dem Austrocknen an der Sonne die Feuchtigkeit wieder aufzunehmen und wieder weich zu werden. Zugleich hindert die in den äusseren Schichten trocknende Stärke das vollkommene Verdunsten der Feuchtigkeit aus dem Inneren der Pflanze, um so mehr, als die Flechtenstärke schon an und für sich sehr schwierig vollkommen austrocknet. Die innere Schicht der Keimzellen ist somit vor dem völligen Austrocknen geschützt.

2) *Flechtenfaser.* Sie ist der gegen äussere Einflüsse constanteste Bestandtheil der Pflanze. Säuren, verdünntes Ammoniak greifen sie nicht an. Kali scheint sie allmählig aufzulösen. Getrocknet, quillt sie mit Wasser etwas auf. Das Lumen der Zellen ist sehr klein.

Unter den atmosphärischen Einflüssen veränderliche organische Bestandtheile.

1) Die *Cetrarsäure* ist der vorzugsweise veränderliche Bestandtheil. In Wasser kann sie nicht absolut unlöslich sein, da dieses bei längerem Kochen damit einen bittern Geschmack annimmt. Jedenfalls muss sie durch das Ammoniak der Atmosphäre, vielleicht auch durch die kohlensauren Salze von Kali und Kalk zum Theil an diese Basen gebunden werden, und selbst wenn nur das Ammoniaksalz sich bildete, würde dieses die Salze von Kalk und anderen Erden und Metalloxyden fällen.

2) Die *Lichulminsäure.* Sie muss sich, da das Kalk- und Kalisalz der Cetrarsäure an der Luft Sauerstoff absorbiren und diese Säure bilden, nothwendig in der Flechte auch bilden, und die braunen Flecken der Flechte rühren wahrscheinlich von den Verbindungen dieser Säure mit Eisenoxyd und den Erden her. In Wasser sind das Kalksalz derselben etwas, das Kali- und Ammoniaksalz derselben leicht löslich. Ihre Zusammensetzung $C_{30}H_{13}O_{13}$, in welcher, wie in den humus- oder ulminähnlichen Substanzen, Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss von Wasser sich finden, macht ihre Erscheinung im Organismus der Flechte selbst beachtenswerth. Ohnehin bilden sich die braunen Stellen an der Oberfläche, also wo die Luft besonders Zutritt hat.

3) *Thallochlor.* Das Grün der Flechte verbindet sich mit Basen, z. B. Kalk und Bleioxyd. Es geht beim Erhitzen mit Kali und Ammoniak leicht in eine braune Substanz über und gehört somit auch wohl zu den Substanzen der Flechte, welche sich durch Aufnahme von Ammoniak und anderen Basen leicht umsetzen. Es liegt aber nur in den kugeligen Keimzellen im Innern, giebt der aufgeweichten Flechte die grün durchschimmernde Farbe und hat an der Färbung der Rindenschicht selbst keinen Theil.

4) *Fett, Lichesterinsäure.* Das Fett erhielten wir noch nicht in genügender Menge. Die Lichesterinsäure erhielten wir durch Kochen der Flechte mit wasserhaltigem Weingeist und Kali. Vielleicht ist die Lichesterinsäure aus dem Fett hierbei gebildet. Wasser löst das Ammoniaksalz der Lichesterinsäure leicht auf, und wenn sie mit dem Fette einen Zusammenhang hat und durch Basen aus jenem abgeschieden wird, so gehört sie mit dem Fette

zu den Substanzen, welche aus der Flechte allmählig ausgewaschen und wieder gebildet werden müssen.

5) *Zucker, Gummi, Extractivstoff?* Müssen aus der Flechte, die das Wasser in trockenem Zustande in grosser Menge aufsaugt, durch Auswaschen zum Theil verloren gehen und wieder (aus der Stärke?) gebildet werden.

6) *Die Natur des stickstoffhaltigen Körpers* konnten wir nicht ermitteln und überhaupt denselben bis jetzt nicht rein erhalten. Seine geringe Menge, wenn er z. B. den Proteïnverbindungen angehört, ist vielleicht auf die Ausdauer der Flechten von Einfluss, da so leicht zersetzbare Körper, wie die stickstoffhaltigen, die Zersetzung anderer Materien so leicht veranlassen.

7) *Fumarsäure.* Die Flechte reagirt sauer. Da bis jetzt keine in Wasser lösliche Säure in der Flechte weiter gefunden ist, so muss diese Reaction der Fumarsäure zugeschrieben werden. Dass sie aus der Cetrarsäure entstehe, ist, wie oben gezeigt wurde, nicht unwahrscheinlich; dieselbe würde sich dann durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in Fumarsäure und Lichulminsäure spalten. Indessen erhielten wir bei der Bildung der letzteren durch Kochen der Cetrarsäure mit Kali und Ammoniak keine Fumarsäure. Die Anwesenheit der Fumarsäure muss bei Aufnahme von Ammoniak und anderen Basen die Verbindung der Cetrarsäure mit denselben hindern; letztere würde bei dem Mangel einer freien Säure vielleicht gar nicht darin als solche existiren können.

Asche.

Die Bestandtheile der Asche scheinen uns bis jetzt ihrer Quantität nach je mit dem Standorte zu variiren. Drei Bestimmungen des Kieselerdegehaltes von jungen am Brocken gesammelten Pflanzen weichen um 2 p. C. von einander ab. Um die Frage zu entscheiden, wie es sich mit der Sättigungscapacität der Summe der Basen verhält, halten wir diese Flechte nicht geeignet, da die Mühe der Aschendarstellung zu gross ist und sich andere Flechten, namentlich Baumflechten von verschiedenen Bäumen, hierzu zunächst besser eignen werden. Dass die absolute Menge der Asche in Bezug auf die Pflanze veränderlich sein muss, ergiebt sich sehr leicht aus ihrer Function. Verbrennt man ein Stück der Flechte sehr vorsichtig, so behält die Asche die äussere

Form der Flechte bei. Bringt man nun die so erhaltene Asche unter das Mikroskop, so erscheint die Rindenschicht im Wesentlichen eben so wie bei der mit Salzsäure ausgezogenen Flechte. Die fadenförmigen Zellen erscheinen hie und da zerbrochen, haben aber grossentheils ihre Form in der Asche bewahrt, und ihre Zwischenräume, die mit der Stärke etc. erfüllt waren, erscheinen leer. Die unorganischen Bestandtheile der Flechte inkrustiren also die Zellen selbst und bleiben nach dem Verbrennen der organischen Materie in der Gestalt der Zellen zurück. Mit dem verschiedenen Verhältniss der Anzahl der Zellen auf ein gegebenes Stück der Flechte muss daher auch die Menge derselben abändern. Uebrigens enthält die Asche, wie sich aus der Vergleichung derselben mit den Bestandtheilen des Brockengranits ergiebt, alle Bestandtheile desselben, welche durch Verwitterung daraus ausgezogen werden und in den Quellwässern in aufgelöster Form enthalten sind.

XCIV.

Ueber die Zusammensetzung der organischen stickstoffhaltigen Verbindungen.

Von

A. Laurent.

(Ann. de Chim. et de Phys. Mars 1847. 3. *Sér. T. XIX, p.* 359.*)*

Die Elementar-Analyse der organischen Basen hat grosse Schwierigkeiten, weil eine Differenz von 2—3 Tausendteln Wasserstoff hinreicht, um ihre Formel umzuändern. Die meisten Analysen aber geben einen Ueberschuss von Wasserstoff in Bezug auf das berechnete Resultat, der gewöhnlich 2—3 Tausendteln oder ungefähr einem Aequivalent entspricht. In der Absicht, die Formeln der organischen Basen so genau zu bestimmen, dass sie ein Aequivalent mehr oder weniger noch anzeigen, habe ich eine Methode der Analyse gesucht, mit deren Hülfe sich 1 Tausendtel Wasserstoff noch genau angeben lässt. Ich würde diese Methode,

da sie nicht auf ein neues Princip gestützt ist, nicht veröffentlichen, wenn ich nicht von einigen Personen, welche die Anwendung derselben sahen, dazu aufgefordert wäre.

Nachdem das Verbrennungsrohr ausgetrocknet ist, bringe ich die zu analysirende Substanz in dasselbe, ohne sie zu zerreiben; sie wird nur oberflächlich mit grobem, warmem Kupferoxyd gemischt. Ich schöpfe das auf 200 — 250° erhitzte Kupferoxyd direct aus dem Tiegel, in welchem es geglüht war. Das auf solche Weise gefüllte Rohr enthält nicht eine Spur Feuchtigkeit. Nach beendigter Verbrennung wende ich Sauerstoff an, um die letzten Reste Kohle zu verbrennen. Zu diesem Zwecke lege ich in ein grünes Glasrohr geschmolzenes chlorsaures Kali und lasse das beim Glühen desselben entwickelte Sauerstoffgas zuerst durch ein U-Rohr strömen, dessen einer Arm mit Kali und der andere mit Chlorcalcium gefüllt ist. An dem Ende des U-Rohrs, in welches das Sauerstoffgas einströmt, ist an dasselbe noch ein Sicherheitsrohr angebracht, welches in eine feine, zugeschmolzene Spitze ausgezogen ist. Sobald der Sauerstoff nicht mehr vom Kupferoxyd absorbirt wird, bricht man diese Spitze ab und zieht nun so lange Luft durch den Apparat, bis alles Sauerstoffgas dadurch ausgetrieben ist. Die Luft wird somit durch das Kali und Chlorcalcium im U-Rohr, durch welches sie hindurchgeht, von Kohlensäure und Wasser frei. Das Verbrennungsrohr wird nicht früher mit dem Sauerstoffentwickelungsapparat in Verbindung gebracht, bis die Verbrennung beendigt ist. Alsdann saugt man etwas seines Gasinhaltes aus, so dass darin eine Verdünnung stattfinden muss, und verbindet dann das ausgezogene abgebrochene Ende durch ein Kautschukrohr mit dem Sauerstoffentwickelungsapparat. Das Kautschukrohr schützt man durch einen Schirm vor der Hitze des Ofens. Das Sauerstoffentwickelungsrohr kann man mehr als 100 Mal brauchen; man braucht es nicht auszuwaschen, indem das Chlorkalium leicht abspringt und sich mittelst eines Eisenstabes leicht abstossen lässt. Das Sicherheitsrohr am U-Rohr kann ebenfalls längere Zeit dienen, indem man es vor der Analyse wieder zuschmilzt, und wenn es abgenutzt ist, wird es durch ein neues ersetzt.

Morphin.

Wir haben für das Morphin zwei Formeln:

die von Liebig: $C_{34}H_{36}N_2O_6$,

die von Regnault: $C_{35}H_{40}N_2O_6$.

In beiden ist die Summe der Atome des Wasserstoffs und des Sauerstoffs nicht durch 4 theilbar und in der letzteren ist die Zahl der Kohlenstoffatome unpaar.

I. 0,300 umkrystallisirtes Morphin gaben 0,789 Kohlensäure und 0,178 Wasser;

II. 0,400 derselben Substanz gaben 1,050 Kohlensäure u. 0,240 Wasser.

	Berechn.	Gefunden.	
C_{34}	71,58	71,63	71,59
H_{38}	6,66	6,58	6,66.

Liebig's und Regnault's Analysen sind nach dem alten Kohlenstoffatom berechnet. Nach dem = 75 berechnet, geben die von Regnault ziemlich dieselbe Menge von Kohle als die meinigen: 71,7 und 71,85.

Das Atomgewicht, nach den Resultaten von Liebig und Regnault berechnet, ist von dem meinigen sehr verschieden.

	Gefunden.	
Meine Rechnung.	Liebig.	Regnault.
3562,5	3613	3670
	3670	3700
		3616
		3693.

Sowohl die meinigen als die Resultate von Liebig und Regnault zeigen, dass dieses Atomgewicht 34 oder 35 Atomen Kohle entsprechen muss. Enthält das Morphin 34 Atome Kohle, so müssen 100 Th. des salzsauren Morphins eine Quantität von salpetersaurem Silber zur Fällung erfordern, welche 336 Theilen Silber entspricht; enthält es dagegen 35 Atome Kohle, so bedarf es nur 330 Silber.

Ich wog 0,336 Grm. Silber ab und theilte diese Menge in 2 Theile, so dass der eine 0,330, der andere 0,006 betrug. Nachdem beide getrennt in Salpetersäure gelöst waren, goss ich die erste in eine Lösung von 1,00 salzsaurem Morphin. Nachdem sich das Chlorsilber abgesetzt hatte, goss ich tropfenweise die Lösung von 0,006 Silber dazu. Ein Neunzehntheil dieser Lösung brachte noch eine Fällung hervor. Als nun aber die klare Flüs-

sigkeit abfiltrirt wurde, brachte Silberlösung in einem Theile derselben keinen Niederschlag, Salzsäure dagegen in einem anderen Theile derselben schon eine leichte Fällung hervor. Die verbrauchte Silbermenge liegt daher zwischen 0,335 und 0,336 und das Atomgewicht des Morphins ist daher = 3562,5.

Piperin.

Meine Formel des Morphins lässt das Piperin damit isomer erscheinen. Eine neue Analyse dieser Substanz ergab von 0,300 Grm. 0,792 Kohlensäure oder 71,66 Kohle und 0,180 Wasser oder 6,66 Wasserstoff.

Diese Zahlen geben dieselbe Formel, welche von Regnault angenommen ist.

Chinin.

Liebig betrachtet das Chinin als $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Nach Regnault's Untersuchungen muss diese Formel verdoppelt werden.

Nachdem ich schwefelsaures Chinin wiederholt umkrystallisirt hatte, löste ich dasselbe in Aether und erhielt es vor der Analyse längere Zeit geschmolzen.

I. 0,300 Substanz gaben 0,806 Kohlensäure u. 0,193 Wasser.

II. 0,300 derselben Substanz gaben 0,809 Kohlensäure u. 0,191 Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

	Berechn.	Gefunden.	
C_{38}	73,4	73,4	73,54
H_{44}	7,1	7,14	7,07.

Nach Gerhardt muss die Formel des Chlorplatinchinins sein: $C_{40}H_{48}N_4O_4 + 2(Cl_2H_2 + Cl_4Pt) + H_4O_2$. Die beiden Aeq. Wasser entweichen bei 140°.

Die Zahlen Gerhardt's stimmen indessen besser mit meiner Formel als mit der seinigen. Er hat gefunden: 26,3 Platin und 29,5 Chlor.

Die Formel Gerhardt's (welche Liebig's Formel repräsentirt) erfordert 26,0 Platin und nur 28,5 Chlor. Die meinige dagegen:

$$C_{38}H_{52}N_4O_6Pt_2Cl_{12},$$

erfordert 26,5 Platin und 29,6 Chlor.

Liebig fand, dass dieses Salz 26,4; 26,5; 26,6 Platin enthalte.

0,500 dieses Salzes gaben 0,133 Platin; 1,000 gab 0,264.

Bei so grosser Uebereinstimmung darf man die alten Formeln des Chinins nicht beibehalten.

Cinchonin.

Liebig giebt demselben die Formel: $C_{20}H_{22}N_2O$, und Regnault: $C_{20}H_{24}N_2O$, oder vielmehr das Doppelte davon.

Schon seit langer Zeit hat Dumas vermuthet, dass das Atomgewicht des Chinins und des Cinchonins verdoppelt werden müsse. Die Untersuchungen von Regnault über diesen Gegenstand erlauben nicht, das Gegentheil zuzulassen. Indem durch meine Analysen der Zusammenhang, welcher zwischen Chinin und Cinchonin nach Dumas stattfindet, aufgehoben ist, musste ich auch die Analysen dieses letzteren wiederholen, um zu sehen, ob dieses Verhältniss dadurch bleiben würde.

I. 0,300 Grm. sehr reines Cinchonin gaben 0,849 Kohlensäure und 0,202 Wasser;

II. 0,300 derselben Substanz gaben 0,851 Kohlensäure und 0,203 Wasser.

Hieraus findet man:

	Berechn.	Gefunden.	
C_{38}	77,55	77,22	77,36
H_{44}	7,48	7,47	7,51
N_4			
O_2			

Die übliche Formel verlangt:

C_{40}	77,9
H_{48}	7,8.

Die Analysen von Regnault, nach C = 75 berechnet, geben im Mittel 76,8 Kohle und 7,7 Wasserstoff.

Was das Atomgewicht des Cinchonins anbetrifft, so ist die Differenz merklich genug. Die übrigen Analysen Regnault's aber, die mit schwefelsaurem, salpetersaurem und jodsaurem Cinchonin angestellt wurden, zeigen, dass diese Base 38 At. Kohle enthält. Sie sind folgende:

Schwefelsaures Chinin, $C_{38}H_{44}N_4O_2 + SO_4H_2$.

	Berechn.	Gefunden.
C	66,43	66,4
H	6,78	7,4—6,9.

Jodsaures Ci $= J_2H_2O_6$.

	Berechn.	Gefunden.
C	48,6	48,9
H	4,9	5,2.

Salpetersaures Ci $= N_2H_2O_6$.

	Berechn.	Gefunden.
C	63,8	63,8
H	6,4	7,0.

Cinchoninbichlorhydrat.

Ich erhielt dieses Salz, als ich das Cinchonin mit einem Ueberschuss von Salzsäure behandelte. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit wurde dieses Salz in schwachem Weingeist gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es bildeten sich sehr schöne Krystalle, welche gerade Tafeln mit rhombischer Basis sind; die Neigung der Flächen beträgt 101°, die 4 Ecken sind durch dreieckige Flächen abgestutzt, die mit der Basis Winkel von 137 und 138° machen. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Weingeist ist es schwieriger löslich.

0,345 Substanz gaben 0,270 Chlorsilber oder 78,25 Chlor auf 100 Theile des Chininsalzes.

Nach der Formel:

$$C_{34}H_{44}N_4O_2 + H_4Cl_4$$

müssten 78,19 oder 19,73 Chlor darin enthalten sein.

Cinchoninbichloroplatinat.

Platinchlorid giebt mit den vorigen Salzen einen blassgelben Niederschlag. 1,000 Theil dieses bei 100° getrockneten Salzes hinterliess nach dem Glühen 27,2 Platin; 1,000 gab 27,3 p. C. Platin.

Da diese Zahlen nicht gut mit meiner Formel übereinstimmen, so glaubte ich, dass dieses Platinsalz, wie das entsprechende Chininsalz, Wasser enthalten müsse.

Dieses lässt nun nach Gerhardt bei 140° 2 Aeq. Wasser entweichen; ich habe daher 1,000 Cinchoninchloroplatinat auf 200° erhitzt, wodurch 0,028 eines etwas sauren Wassers ausgetrieben wurden.

Die folgende Formel giebt:

	Berechn.	Gefunden.	
$C_{38}H_{44}N_4O_2$	„	„	„
Pt_2	27,26	27,2	27,3
H_2O	2,50	2,8.	„

Das Cinchonin + 2 Aeq. Sauerstoff hat mithin die Zusammensetzung des Chinins.

Chinolin und Leukol.

Nach Hoffmann ist die Zusammensetzung des Leukols durch $C_{18}H_{16}N_2$ darzustellen. Nach Bromeis ist das Chinolin $C_{19}H_{18}N_2$, und $C_{19}H_{20}N_2$ nach Gerhardt. Nach Bromeis giebt es zwei Hydrate des Chinolins; das eine ist $Ch + H_2O$, das andere $Ch + 3H_2O$.

Bevor ich meine Ansicht über die stickstoffhaltigen Verbindungen veröffentlichte, schrieb ich an Gerhardt, um ihn zu bitten, seine Untersuchungen über das Chinolin zu wiederholen. Er antwortete mir, dass das Chinolin und Leukol dieselben Substanzen seien, wenn schon Hoffmann eine Verschiedenheit zwischen beiden aufgestellt habe. Er schickte mir zu gleicher Zeit die folgende Analyse des Chinolinchloroplatinats mit der Bemerkung, dass es unmöglich sei, das Chinolin für sich zu analysiren, weil es immer noch Kohlenwasserstoffe und Wasser beigemischt enthalte.

Kohlenstoff 32,3; Wasserstoff 2,55.

Die Formel:

$$C_{18}H_{14}N_2 + H_2Cl_2 + Cl_4Pt$$

erfordert 32,6 Kohlenstoff und 2,38 Wasserstoff. Nach der Formel:

$$C_{18}H_{16}N_2 + H_2Cl_2 + Cl_4Pt$$

wären 2,66 Wasserstoff erforderlich. Hoffmann fand 2,58.

Da man nun fast immer zu viel Wasserstoff findet, so ist die Formel $C_{18}H_{14}N_2$ wahrscheinlicher.

In der Absicht, die Frage zu lösen, bereitete ich Chinolin aus Chinin. Das rohe Product wurde, nachdem es zuerst mit Salzsäure und dann mit Ammoniak behandelt war, mehrmals der Destillation unterworfen. Es war gut, dass ich die Destillate fractionirt sammelte, ich bemerkte von Zeit zu Zeit Wassertropfen. Nach einem Contact von mehreren Tagen mit Chlorcalcium unterwarf ich das Chinolin einer neuen Destillation, und als ich nun zu Anfang der Operation wiederum einige Wassertropfen bemerkte, versuchte ich nicht weiter, das Chinolin wasserfrei zu erhalten, und sah keinen Grund, nun nicht ein Dutzend Hydrate des Chinolins anzunehmen, so wie Bromeis deren zwei angenommen hat.

Ich stellte zunächst ein Chloroplatinat dar, indem ich die weingeistigen verdünnten und heissen Lösungen des Platins und des salzsauren Chinolins mit einander vermischte. Nach Verlauf von 24 Stunden erhielt ich schöne gelbe Nadeln, die ich aber unter der Loupe als aus zwei verschiedenen Substanzen bestehend erkannte, wovon die eine in kleinen Körnern bestand und in geringerer Menge beigemischt war. Ich hatte nicht Substanz genug, um eine Reinigung zu versuchen; ich verzichtete daher darauf, die Untersuchung weiter fortzusetzen.

Nach den Formeln, welche ich dem Chinin, Cinchonin und Chinolin beilege, kann man die Bildung der letzteren Substanz auf folgende Weise erklären:

$$\underset{\text{Chinin.}}{C_{38}H_{44}N_4O_4} = \underset{\text{2 At. Chinolin.}}{C_{36}H_{28}N_4} + C_2O_4 + H_{16},$$

$$\underset{\text{Cinchonin.}}{C_{38}H_{44}N_4O_2} + H_4O_2 = C_{36}H_{28}N_4 + C_2O_3 + H_{26}.$$

Lophin.

Ich lege dem Lophin die folgende Formel bei:

$$C_{46}H_{34}N_4.$$

Die Analysen desselben gaben nämlich:

Kohlenstoff 85,60 und 85,50; Wasserstoff 5,4 und 5,3.

Als ich die Analyse nach der vorhin beschriebenen Methode wiederholte, fand ich:

I. 0,300 Substanz, 0,948 Kohlensäure und 0,138 Wasser;

II. 0,300 umkrystallisirter Substanz, 0,945 Kohlensäure u. 0,139 Wasser.

Man erhält:

	Berechn.	Gefunden.	
C_{46}	86,25	86,18	85,91
H_{32}	5,00	5,10	5,14
N_4	8,75	8,72	8,95
	100,00	100,00	100,00.

Pikryl.

Eine Analyse des Pikryls führte mich zu der Formel:

$$C_{42}H_{28}O_4N_2.$$

Sehr schöne, aber etwas gelbliche Krystalle gaben mir von:

I. 0,300 Substanz 0,885 Kohlensäure und 0,127 Wasser.

Nach erneuerter Krystallisation erhaltene Substanz, wodurch sie fast farblos erhalten wurde, gab von:

II. 0,300 Grm. Substanz 0,882 Kohlensäure u. 0,129 Wasser; III. 0,884 Kohlensäure und 0,129 Wasser.

Man erhält hieraus:

	Berechn.	Aeltere Analyse.	Gefunden. I.	II.	III.
C_{42}	80,52	80,80	80,45	80,17	80,37
H_{30}	4,78	4,60	4,70	4,77	4,77.

Die Verbindungen des Chlors und Broms mit dem Pikryl bieten eine beispiellose Anomalie dar. Es scheint, dass sich das Pikryl mit 2 At. Chlor und Brom verbindet, während dieser Körper nur zu 4 oder Vielfachen von 4 in Verbindungen eintritt. Der neuen Zusammensetzung zufolge verschwindet diese Anomalie und die Chlorüre und Bromüre stellen sich dar als:

$$C_{42}(H_{28}Cl_2)O_4N_2 \text{ und } C_{42}(H_{26}Cl_4)O_4N_2,$$
$$C_{42}(H_{28}Br_2)O_4N_2 \text{ und } C_{42}(H_{26}Br_4)O_4N_2.$$

Das Nitropikryl ist:

$$C_{42}(H_{24} \times 3)\ O_4N_2 \times 3 = 3\,N_2O_4.$$

Narcotin, Cotarnin, Opiansäure.

Für das Narcotin sind nach und nach verschiedene Formeln vorgeschlagen. Liebig nahm zuerst die Formel $C_{40}H_{40}N_2O_{12}$, später die Formel $C_{48}H_{48}N_2O_{15}$ an. Regnault stellte sie nachher dar durch $C_{44}H_{46}N_2O_{13}$. In den beiden ersteren ist die Summe der Stickstoff- und Wasserstoffatome nicht durch 4 theilbar, in der zweiten und dritten ist die Anzahl der Sauerstoffatome unpaar.

Blyth und Hoffmann fanden später für das Narcotin dieselbe Zusammensetzung, welche Regnault angenommen hatte. Durch die Analyse des Platinsalzes aber stellte Blyth das Aeq. desselben zu $C_{46}H_{50}O_{14}$ fest.

Wöhler's neue Base, das Cotarnin, welche derselbe durch Behandlung des Narcotins mit Braunstein und Schwefelsäure erhielt, kann man nach Blyth auch durch Behandlung des Narcotins mit Platinchlorid bekommen. Nach Wöhler enthält das Cotarnin $C_{26}H_{26}N_2O_5$, und nach Blyth $C_{25}H_{26}N_2O_6$. Die erstere enthält eine unpaare Zahl Sauerstoffatome, die letztere eine unpaare Zahl Kohlenstoffatome.

Blyth fand ferner, dass sich mit dem Cotarnin noch zugleich eine neue Base, das Narcogenin, bilde, welche $C_{36}H_{38}N_2O_{10}$ enthält und die sich in Cotarnin umwandeln kann.

Endlich erhielt Wöhler durch Oxydation des Narcotins noch zwei neue Säuren, denen er die folgenden Formeln beilegt:

Opiansäure $C_{20}H_{18}O_{10}$, Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$.

In beiden ist die Anzahl der Wasserstoffatome nicht durch 4 theilbar.

Blyth hat dieselben Säuren durch Behandlung von Cotarnin und Narcogenin mit Platinchlorid erhalten.

Mit den Formeln, die ich so eben aufgeführt habe, ist es nicht leicht, die Bildung dieser Producte zu erklären.

Ich erhielt von Pelouze eine Quantität sehr reiner Opiansäure. Die Analyse derselben gab mir folgende Resultate:

0,350 Substanz gaben 0,733 Kohlensäure und 0,154 Wasser.

	Berechn.	Gefunden.
C_{20}	57,15	57,10
H_{20}	4,77	4,88
O_{10}	38,08	38,02
	100,00	100,00.

Wöhler's Formel erfordert nur 4,36 Wasserstoff. Andrerseits stimmen die Analysen von Wöhler und Blyth besser in Hinsicht des Wasserstoffs mit meiner Formel als der ihrigen überein.

Um den Zusammenhang zwischen der Opiansäure und Hemipinsäure zu finden, braucht man nur die Formel der letzteren zu verdoppeln und man sieht sogleich, dass die Opiansäure sich dadurch in Hemipinsäure umwandelt, dass sie 2 At. Sauerstoff absorbirt und zweibasisch wird.

Ich habe schon früher die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die einbasischen Säuren, deren Sättigungscapacität sich durch Oxydation verändert, gelenkt. So werden die einbasischen unterphosphorigsauren Salze PH_2M, O_2, indem sie O absorbiren, zweibasisch (PHM_2, O_3), und indem sie O_2 absorbiren, dreibasisch ($PM_3 O_4$). So hat man: ameisensaure Salze CHM, O_2 und kohlensaure $CM_2 O_3$; essigsaure und oxalsaure C_2H_3M, O_2 und C_2M_2O, O_3; dialursaure und alloxansaure $C_4N_2H_3MO_4$ und $C_4N_2H_2M_2O_5$; phensaure und oxyphensaure Salze C_6H_5MO und $C_6H_4M_2O_2$ etc.

Wenn die Salzsäure, indem sie CHO, CHO_2, CHO_3 und CHO_4 wird, ihre Sättigungscapacität nicht ändert, so erscheint dieses Verhalten sehr einfach; es liegt darin, dass diese Säuren nur ein Aeq. Wasserstoff enthalten.

Das Mittel aus Wöhler's und Blyth's Analysen des Cotarnins ist $C_{25\frac{1}{2}}H_{26}N_2O_{5\frac{1}{2}}$. Ich erhöhe den Gehalt an Kohle und Sauerstoff und schlage die Formel $C_{26}H_{26}N_2O_6$ dafür vor.

Wenn Blyth zu wenig Kohle bei der Analyse des Cotarnins fand, so kann dieses darin seinen Grund haben, dass seine Verbindungen wasserhaltig waren. Denn das Cotarnin gab ihm 6,38 Wasserstoff statt 6,16; das salzsaure 5,7 und 5,77 statt 5,35; das Platindoppelsalz 3,65 statt 3,25.

Lässt man meine Correction zu, so hat man:

Unter oxydirenden Einflüssen:

Narcotin	$C_{46}H_{50}N_2O_{14}$
Cotarnin	$C_{26}H_{26}N_2O_6$
Es bleiben	$C_{20}H_{24}O_8$
	$-H_4+O_2$
Opiansäure	$C_{20}H_{20}O_{10}$
	$+O_2$
Hemipinsäure	$C_{20}H_{20}O_{12}$.

Andererseits bildet sich das Narcogenin auch durch Oxydation des Narcotins. Das Cotarnin und Narcotin können sich vereinigen und Narcogenin bilden.

Narcotin	$_{46}H_{50}N_2O_{14}$
Cotarnin	$C_{26}H_{26}N_2O_6$
2 Aeq. Narcogenin	$C_{72}H_{76}N_4O_{20}$.

Auch erhält man, wenn man 2 Aeq. Narcotin oxydirt:

2 Aeq. Narcotin	$C_{92}H_{100}N_8O_2$
	$+O_4$
2 Aeq. Narcogenin	$C_{72}H_{76}N_4O_{20}$
1 Aeq. Opiansäure	$C_{20}H_{20}O_{10}$
2 Aeq. Wasser	H_4O_2
	$C_{90}H_{100}N_4O_{32}$.

Seit der Veröffentlichung meiner Tabelle über die Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Substanzen sind mehrere neue Körper entdeckt:

Formeln nach 2 Vol. Dampf:

Valeronitryl	C_5H_9N
Valeracetonitryl	$C_{13}H_{24}N_2O_3$
Chloracethyphide	$C_2Cl_3PH_2O$
Bénsäure	$C_{15}H_{30}O_2$
Ammoniakbenat	$C_{15}H_{33}NO_2$
Moringasäure	$C_{15}H_{28}O_2$
Ammoniakmoringat (?)	$C_{15}H_{31}NO_2$

Allophansäure	$C_2 H_4 N_2 O_3$
Ammoniakallophanat	$C_2 H_7 N_3 O_3$
Methylallophanat	$C_3 H_6 N_2 O_3$
Aethylallophanat	$C_4 H_8 N_2 O_3$
Amylallophanat	$C_7 H_{14} N_2 O_3$
Trigensäure	$C_4 H_7 N_3 O_2$
Ammoniaktrigenat	$C_4 H_{10} N_4 O_2$.

Es ist bekannt, dass Gerhardt die Formeln des Cumarins und Nitrocumarins von Delalande verdoppeln zu müssen glaubte, so dass sie durch die folgenden zu ersetzen wären:

Cumarin $C_9 H_6 O_2$
Nitrocumarin $C_9 H_5 N O_4$.

Bleibtreu hat die Analysen dieser Körper wiederholt und ist zu den Resultaten gekommen, welche Gerhardt angegeben hatte.

Die Analysen des Xyloïdins, welche Pelouze und Buijs-Ballot angestellt haben, stimmen mit meiner Ansicht überein. Die Analyse von Pelouze $C_{12} H_{19} N O_{12}$ muss verdoppelt werden. Das Lignin und die Stärke enthalten $C_{24} H_{40} O_{20}$. Die Verbindungen des Zuckers mit Kochsalz und mit den Basen beweisen dieses zur Genüge und die Zusammensetzung des Pyroxylins kann darüber keinen Zweifel lassen. Denn nach Pelouze ist diese:

$$C_{24} H_{34} N_{10} O_{22}.$$

Sie ist, wenn wir Aequivalente $C_{24} H_{17} N_5 O_{22}$ annehmen, untheilbar.

Die Analysen von Buijs-Ballot scheinen mir nicht genau zu sein, sie differiren zu sehr von denen von Pelouze, als dass man annehmen könnte, dass sie mit derselben Substanz angestellt wären. Indessen zeigen sie, dass es noch ein anderes Xyloïdin giebt, welches sich auf eine reguläre Weise aus Stärke ableiten lässt. Man hat, wenn man $N_2 O_4 = X$ setzt, in der gewöhnlichen Bezeichnungsweise:

Cellulose $C_{24} H_{40} O_{20}$
Xyloïdin $C_{24} H_{38} X O_{20}$
Binitro-Stärke $C_{24} H_{36} X_2 O_{20}$.

Das Pyroxylin gehört nicht demselben Typus an. Die folgende Gleichung erklärt seine Bildung:

$$C_{24} H_{40} O_{20} + 5 N_2 H_2 O_6 = C_{24} H_{34} X_5 O_{22} + 3 H_4 O_2.$$

Es ist bekannt, dass sich bei normaler Substitution so vielmal $H_4 O_2$ durch Salpetersäure bildet, als man $N_2 H_2 O_6$ angewandt hat:

$$C_{12} H_{12} + N_2 H_2 O_6 = C_{12} H_{10} X + H_4 O_2,$$
Benzin.

$$C_{20} H_{16} + 2 N_2 H_2 O_6 = C_{20} H_{12} X_2 + 2 H_4 O_2,$$
Naphtalin.

$$C_{20} H_{16} + 3 N_2 H_2 O_6 = C_{20} H_{10} X_3 + 3 H_4 O_2,$$
$$C_{12} H_{12} O_2 + 3 N_2 H_2 O_6 = C_{12} H_6 X_3 + 3 H_4 O_2.$$
Phensäure.

In diesen Beispielen kann man sagen, dass der primitive Typus nicht durch die Substitution zerstört wurde. Nicht so verhält es sich, wenn man Bittermandelöl mit Salpetersäure behandelt, denn $C_{14} H_{12} O_2$ giebt $C_{14} H_{10} X O_4$.

Es finden hierbei nach einander zwei Reactionen statt. Es bildet sich zuerst Benzoësäure $C_{14} H_{12} O_4$; diese erleidet eine regelmässige Substitution und verwandelt sich in Nitrobenzoësäure. Letztere ist daher nicht vom Bittermandelöl, sondern von der Benzoësäure abzuleiten.

Eben so verhält es sich mit dem Pyroxylin, welches nicht vom Lignin abzuleiten ist. Man weiss, dass das Lignin unter dem Einflusse gewisser Säuren zwei Atome Wasser absorbiren kann. Somit hat man:

Lignin $C_{24} H_{40} O_{20}$ = Glucose oder einem isomeren Körper,
Glucose $C_{24} H_{44} O_{22} + 5 N_2 H_2 O_6 = C_{24} H_{34} X_5 O_{22} + 5 H_4 O_2$.

Das Pyroxylin ist daher von der Glucose und nicht vom Lignin abzuleiten. Die vorhergehenden Formeln dieser Abhandlung müssen durch 2 dividirbar sein. Man hat hiernach:

Chinin	$C_{19} H_{22} N_2 O_2$
Cinchonin	$C_{19} H_{22} N_2 O$
Morphin	$C_{17} H_{19} N O_3$
Chinolin	$C_9 H_7 N$
Lophin	$C_{23} H_{16} N_2$
Pikryl	$C_{21} H_{15} N O_2$
Trinitro-Pikryl	$C_{21} H_{16} N_4 O_2$
Narcotin	$C_{23} H_{25} N O_7$
Cotarnin	$C_{13} H_{13} N O_3$
Narcogenin	$C_{18} H_{19} N O_5$

Opiansäure	$C_{10} H_{10} O_5$
Ammoniakopianat	$C_{10} H_{13} N O_5$
Ammoniaksemipinat	$C_{10} H_{16} N_2 O_6$
Stärke	$C_{12} H_{20} O_{10}$
Trinitro-Stärke	$C_{12} H_{19} N O_{12}$
Binitro-Stärke	$C_{12} H_{18} N_2 O_{14}$
Pyroxylin	$C_{12} H_{17} N_5 O_{27}$.

Auch das Coniin ist hinzuzufügen. Ortigosa fand genau H_{30}, wiewohl er seine Formel $C_{16} N_2 H_{32}$ schreibt. Ich halte mich an das Resultat: Gefundener Wasserstoff 12,0; $H_{30} = 12,0$. $H_{32} = 12,6$. Die Formel desselben ist daher: $C_8 N H_{15}$.

XCV.

Ueber die Schiessbaumwolle.

(Fortsetzung des Bd. XL, S. 210 abgebrochenen Berichts.)

Obwohl allem Anschein nach die im ersten Augenblick gehoffte grössere Ausdehnung der Benutzung der Schiessbaumwolle nicht sich als praktisch erweisen dürfte, so hat diese merkwürdige Verbindung doch die Aufmerksamkeit der Chemiker noch fortwährend in Anspruch genommen. Das grosse Publicum ist durch eine zweite Modesache, die Aethereinathmungen, gefesselt, vielleicht um nicht weniger schnell auch hier die kühnen Hoffnungen scheitern zu sehen; es hat das Interesse an der Schiessbaumwolle verloren, während die neuen, vollständigeren und gründlicheren Untersuchungen uns dasselbe in höherem Maasse als früher erwecken.

Eine grosse Anzahl von Untersuchungen über diesen Gegenstand sind seither publicirt worden, aus denen wir das Wichtigste hier mittheilen wollen.

Die Untersuchungen über die Zusammensetzung der Schiessbaumwolle hatten zu sehr verschiedenen Resultaten geführt; die

Arbeiten von Schmidt und Hecker*) einerseits und von van Kerckhoff und Reuter**) andererseits haben, wenigstens zum Theil, die Ursache dieser Verschiedenheiten nachgewiesen.

Pelouze hat sich durch neue Analysen überzeugt, dass seine früheren über die Zusammensetzung der Schiessbaumwolle unrichtig waren.

„Das Pyroxylin," sagt er (*Compt. rend. XXIV, p. 2*), „zersetzt sich so heftig, dass seine Analyse auf gewöhnliche Weise unmöglich erschien; die Verbrennungsröhren wurden stets zerschmettert; und doch hatten Gay-Lussac und Liebig das Knallsilber, das so sehr viel gefahrvoller ist, analysirt.

„Es lässt sich das Pyroxylin in der That mit Genauigkeit und Sicherheit analysiren, wenn man nur, um die Dämpfe der salpetrigen Säure zu zerstören, eine hinreichende Menge metallisches Kupfer neben dem Kupferoxyde anwendet. — Bei der Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf die Cellulose scheint sich nichts Anderes zu bilden als Wasser und Pyroxylin. Es entwickelt sich kein Gas; in der Flüssigkeit, die sich hierbei verdünnt und deshalb alsbald ungeeignet wird zur Bildung neuen Pyroxylins, findet sich kaum eine Spur einer organischen Substanz. Die Einwirkung der Schwefelsäure, obwohl in ökonomischer Beziehung sehr wichtig, hat für den chemischen Process selbst keine wesentliche Bedeutung. (Sie wirkt nur wasserentziehend.) Durch Erhöhung der Temperatur, welche sich von selbst durch nicht völliges Durchtränken der Baumwolle mit der Säure steigern kann, wird eine Zersetzung und oft selbst Entzündung hervorgebracht; fremde Beimengungen der Baumwolle schaden, in sofern sie die Salpetersäure zerstören und schwächen.

„Hat man die Baumwolle durch Alkalien, Säuren, Alkohol und Aether von den fremden Stoffen befreit, so erhält man eine constante Menge Pyroxylin daraus, man mag die Einwirkung des Gemisches von Schwefel- und Salpetersäure nur einige Minuten oder achtzehn Stunden währen lassen.

Die gereinigte Baumwolle und das schwedische Filtrirpapier, bei 150°—160° getrocknet, geben, in ein Gemenge von gleichen Volumen Salpetersäure und englischer Schwefelsäure eingetaucht,

*) Dies. Journ. XL, S. 257.

**) Ebendas. S. 262.

auf 100 Th. reiner Cellulose 175 Th. Pyroxylin, welches bei 40 — 55° getrocknet worden war. Hierbei zerlegt sich die Verbindung nicht, während sie bei 100° sich langsam zerlegt und deutlich den Geruch nach salpetriger Säure ausstösst. Innerhalb einer Stunde verliert sie bei 100 — 110° zuweilen 10 p. C., wird gelb, wird sehr zerreiblich und entzündet sich häufig plötzlich. Nach einmaligem Eintauchen von mehreren Minuten ist die Baumwolle völlig in Pyroxylin verwandelt. Eine zweite Behandlung mit den Säuren erhöht nicht mehr das Gewicht der Verbindung; im Gegentheil löst sich eine kleine Menge derselben auf, welche nun durch Wasser in Gestalt weisser, leichter Flocken gefällt wird. Die Löslichkeit des Pyroxylins in essigsaurem Aethyl- und Methyloxyd, wie auch die von van Kerckhoff beobachtete in verdünnter heisser Schwefelsäure (von 1,7 spec. Gew.), benutze ich, um vor der Analyse die Reinheit der Verbindung zu prüfen.

Für die Zusammensetzung des Pyroxylins wurde gefunden: $C_{24} H_{17} O_{17}, 5 N O_5$.

Demnach müssen 100 Th. Baumwolle 174,9 Th. Pyroxylin geben. Gefunden wurden zwischen 174 und 176.

Jene Formel giebt:

C_{24}	= 1800	25,40
H_{17}	= 212,5	2,99
$\left.\begin{matrix} O_{17} \\ O_{25} \end{matrix}\right\}$	= 4200,0	59,27
N_5	= 875,0	12,34
	7087,5	100,00.

Die Versuche gaben:

Kohlenstoff	25,2	Minimum
	25,8	Maximum
Wasserstoff	2,9	Minimum
	3,2	Maximum
Stickstoff	12,6	Minimum
	13,0	Maximum.

Die gereinigte, bei 160° getrocknete Cellulose wurde nach Payen's Formel zusammengesetzt gefunden, nämlich $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Die Bildung des Pyroxylins ist ganz einfach:

$$C_{24} H_{20} O_{20} + 5 (N O_5, H O) = 8 H O + C_{24} H_{17} O_{17}, 5 N O_5.$$

Diese Wasserausscheidung erklärt den Nutzen bei der Anwendung der Schwefelsäure und die schnelle Schwächung der Mischung nach vollendeter Einwirkung. Aus der Formel ergiebt sich die Möglichkeit, dass die Producte der Detonation sämmtlich gas- und dampfförmig sein können:

46 Vol. Kohlenoxyd C_{23} O_{23}
2 Vol. Kohlensäure C O_2
10 Vol. Stickstoff N_5
34 Vol. Wasserdampf 17 (HO)."

Die Zusammensetzung des Pyroxylins ist ferner untersucht worden durch R. Ransome (*Philos. Magaz. Vol.* 30, *p.* 1, *Jan.* 1847).

Die analysirte Schiessbaumwolle war mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure von 1,514 spec. Gew. mit halb so viel conc. Schwefelsäure dargestellt. Von diesem Gemisch wurden auf 100 Grm. Baumwolle 1½ Unzen angewandt. Das damit erhaltene Product zeigte eine unveränderte Baumwollenfaser, hinterliess beim Entzünden nicht den geringsten Rückstand und war in Aether unlöslich.

Die Analyse wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd, dem metallisches Kupfer vorgelegt war, ausgeführt. Die Verbrennung ging bei der mit Kupferoxyd gemengten Substanz sehr gut und mit nicht zu schneller Gasentwickelung vor sich. Es gaben:

I. 2,35 Grm. Substanz 2,255 Kohlensäure und 0,665 Grm. Wasser;

II. 2,075 Substanz 2,01 Grm. Kohlensäure und 0,59 Grm. Wasser,

oder:

	I.	II.
Kohlenstoff	26,16	26,16
Wasserstoff	3,14	3,19.

III. Das bei der Verbrennung mit Kupferoxyd erhaltene Gasgemenge bestand aus 0,46 Cub.-Zoll Stickgas auf 2,43 Kohlensäure oder aus 1 Stickgas und 6 Kohlensäure, welches Verhältniss auf 26,28 Kohle 10,33 Stickgas beträgt.

Die Baumwolle nahm bei der Umwandlung im Mittel aus drei Versuchen 64,1 Theile auf 100 Th. Baumwolle an Gewicht zu. Nimmt man aus der vorigen Analyse das Mittel für Kohle und Wasserstoff, so giebt dieses folgende Zusammensetzung:

	Mittel aus I. u. II.	III.
Kohlenstoff	26,28	"
Wasserstoff	3,16	"
Sauerstoff	60,36	"
Stickstoff	10,20	10,33
	100,00.	

Der Verfasser berechnet hiernach die Formel *):

C_{12}	26,82
H_8	2,94
O_{20}	59,70
N_2	10,54
	100,00.

Auch stellte derselbe eine Verbrennung der Baumwolle mit chromsaurem Bleioxyd an.

1,435 Grm. gaben 2,325 Grm. Kohlensäure und 91 Grm. Wasser. Oder:

Kohlenstoff	44,20
Wasserstoff	7,04
Sauerstoff	48,76
	100,00.

Verfasser nimmt für die Baumwolle hiernach die Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$ und für die Schiessbaumwolle die Formel $C_{12} H_8 O_{20} N_2$ an, so dass diese letztere durch Austausch von 2 Aeq. Wasserstoff gegen 2 Aeq. Salpetersäure entstanden sein muss.

Es wurden nun die Zersetzungsproducte der Schiessbaumwolle nach der Explosion untersucht. Die Entzündung wurde in Gefässen ausgeführt, aus welchen die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben war. Das erhaltene Gas war von Stickoxyd freies Kohlenoxydgas und zeigte beim Mischen mit Luft keine rothen Dämpfe.

Die Versuche von Fehling (Dingl. polyt. Journal, 1. Februarheft 1847) sind schon gelegentlich in der Abhandlung von van Kerckhoff angeführt worden. Sie führten zu der Formel $C_{12} H_{10} O_{10} + 2 NO_5$.

Einige zum Theil auf Fehling's Analysen gestützte Betrachtungen über die Gasbildung der Schiessbaumwolle sind vom k. b. Artillerielieutenant Weiss (Dingl. polytechn. Journ. 1. Märzheft 1847) angestellt worden, aus welchen hervorzugehen scheint, dass die Schiessbaumwolle mehr Gase in etwas kürzerer Zeit, aber unter geringerer Wärmeentwickelung erzeugt als das Schiesspulver.

---

*) Nimmt man für die Baumwolle die Formel $C_{24} H_{21} O_{21}$ und für die Schiessbaumwolle statt der Formel des Verfassers die Formel $C_{24} H_{17} O_{21} + 4 NO_5$, so giebt die Rechnung in Procenten: 26,5 Kohlenstoff, 3,1 Wasserstoff, 10,2 Stickstoff, 60,1 Sauerstoff und stimmt mit den gefundenen Zahlen besser.

Gaudin glaubt aus seinen Versuchen schliessen zu müssen, dass das Pyroxylin aus zwei verschiedenen Substanzen von gleicher Zusammensetzung bestehe; die eine sei das wahre und reine Pyroxylin und sei unlöslich in rectificirtem Aether; die andere, darin lösliche, nennt er *Etherzilin.* Dieses wird besonders gebildet, wenn durch die Einwirkung eines Gemenges von 2 Th. Salpeter- und 3 Th. Schwefelsäure zu viel salpetrige Säure gebildet wird. Diese Substanz schmilzt sehr leicht, einen geringen Rückstand lassend. Durch Schlag explodirt sie und schiesst vortrefflich; hinderlich ist ihre grosse Hygroskopie. Wird die filtrirte Aetherlösung sich selbst überlassen, so trocknet sie in kurzer Zeit ein und löst sich dabei von den Wänden des Gefässes ab; bei höherer Temperatur verdunstet, haftet sie ausserordentlich fest und detonirt bei fortgesetzter Erwärmung mit Heftigkeit. Die abgelösten Blättchen werden durch Erwärmung ungemein stark elektrisch; zugleich zeigen sie im höchsten Maasse das Ansehen der Perlmutter. Am Feuer explodiren sie ohne Rückstand. Wird die Lösung in ungeleimtes Papier eingesogen, diess getrocknet und etwas erwärmt, so macht ein Schlag mit der Hand darauf es sehr stark elektrisch. Papier, mit Salpeter- und Schwefelsäure behandelt, mit Aether ausgezogen und unter der Glocke getrocknet, wird transparent und so fest wie Pergament. *(Compt. rend. XXIII, p.* 1100.*)*

Cottereau fand, dass die Gegenwart einer Oxydationsstufe des Stickstoffs in dem Xyloïdin und dem Pyroxylin durch schwefelsaures Eisenoxydul leicht nachgewiesen werden könne, während Brucin und Morphin in diesen Stoffen keine Reaction hervorbringen, welche auf eine solche Verbindung schliessen liesse. *(Compt. rend. XXIII,* 1157.*)*

Die Verschiedenheit, welche die Schiessbaumwolle so häufig zeigt, beruht zum Theil auf dem verschiedenen Zustande der verwendeten Cellulose, zum Theil auf der Zusammensetzung der angewendeten Säuren. Payen hat hierüber genauere Versuche angestellt. *(Compt. rend. XXIII, p.* 1096 und *XXIV, p.* 85.*)*

Wendet man die rohe Cellulose an, welche Fett, stickstoffhaltende und die holzige Substanz enthält, so erhält man ein weniger wirksames Präparat; zum Theil widersteht der Stoff der Einwirkung der Säuren, wie z. B. die Epidermis des Cactus, zum Theil enthält er einen Wasserstoffüberschuss, welcher die Bildung

von Untersalpetersäure veranlasst, die der Einwirkung nachtheilig ist.

Die zur Bereitung der Schiessbaumwolle angewendeten Säuren enthalten meist etwas Untersalpetersäure. Bei einem vergleichenden Versuche wurde mit Säuren, die mit Untersalpetersäure überladen waren, ein weniger kräftiges Product erhalten als mit Säuren, welche ganz frei von derselben dargestellt worden waren. Mit letzteren erhielt man ausserdem eine grössere Ausbeute.

Unter dem Mikroskope entdeckt man, bei Anwendung der Untersalpetersäure, einen starken Angriff der Faser, und die Substanz ist löslich in alkoholhaltendem Aether.

Die Producte, einmal mit reiner, einmal mit Untersalpetersäure haltender Salpetersäure bereitet, gaben bei Versuchen, welche Morin am ballistischen Pendel anstellte, sehr verschiedene Resultate, welche beweisen, wie sehr die Untersalpetersäure das Product verschlechtert.

Payen fand, dass der Essigäther weder das Pyroxylin, welches mit reiner Säure, noch das, welches mit Untersalpetersäure dargestellt wurde, völlig löse, dass jedoch das erstere am stärksten widerstände, so dass bei der sorgfältigsten Bereitung 0,8 der Substanz ungelöst blieben.

Wenn man das Pyroxylin mit dem Essigäther schüttelt und bis zum Siedepunct erhitzt, so wird die ganze Flüssigkeit durchsichtig und erst beim Absetzen bemerkt man die ungelösten Stoffe.

Das aus Papier dargestellte Pyroxylin ist bei weitem löslicher in Aether und Essigäther.

Die untersalpetersaure Baumwolle löst sich in Essigäther bis auf 0,05 auf. Der Rückstand der abgedampften Aetherlösungen ist bei beiden sehr verschieden. Der von der salpetersauren Baumwolle ist glasähnlich, der von der untersalpetersauren ist porcellanartig.

Die Zusammensetzung beider Producte ist sehr verschieden. Die der salpetersauren Baumwolle fanden Payen und Poissot eben so, wie sie Pelouze gefunden hatte; die untersalpetersaure Baumwolle würde dargestellt werden aus 1 Aeq. wasserhaltiger Cellulose und 1 Aeq. Untersalpetersäure. Die letztere löst sich in Schwefelsäure ohne Gasentwickelung; jene, indem sie lange Zeit Gas entweichen lässt.

In Beziehung auf die Einwirkung des Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Stärke und ähnliche Stoffe, welche Schönbein *) zum Theil untersucht hat, sind eine Anzahl von Untersuchungen angestellt worden.

Payen fand (a. a. O.) ein sehr sicheres Mittel zur Darstellung darin, dass man die Stärke bei 110—120° im Vacuum trocknete und die erkaltete Masse in das Gemenge der concentrirten Säuren brächte. Nach einer Stunde setzt man viel Wasser hinzu und verfährt auf gewöhnliche Weise.

Payen, welcher die erhaltene Substanz als Xyloïdin, nicht mit Recht, betrachtet, fand, dass dasselbe durchaus in Aether unlöslich sei. — Hält man die Wirkung des Gemenges der Säuren auf die Stärke nach einer Minute durch Wasserzusatz auf, so zeigt das Product unter dem Mikroskope mehrere merkwürdige Eigenschaften. Ein grosser Theil der Körner hat seine Form beibehalten, bis auf einige Zersprengungen; andere Körner, namentlich unter den voluminösesten, bemerkt man, welche einen Theil ihres Inhalts haben austreten lassen; fügt man eine wässerige Jodlösung hinzu, so färben sich diese ausgetretenen Partien violett und werden fast undurchscheinend, wodurch sie sich von der gelblich-weissen, transparenten Hülle unterscheiden. Oft färbt sich der Inhalt der Körner blau, indem die oberflächlichen Oeffnungen und Zerreissungen das Jod eindringen lassen.

Setzt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, so kann man die innere Substanz lösen; die Körner entleeren sich, behalten ihre äussere Form bei, und sie sind ohne Zweifel in Pyroxylin in Gestalt hohler Kugeln verwandelt.

Vry in Rotterdam bemerkt (*Compt. rend. XXIV, p.* 19), dass Stärkemehl, mit NO_5, HO behandelt, aufschwillt und in Xyloïdin übergeht; in ein Gemenge von gleichen Volumen Schwefelsäure und Salpetersäure gebracht, verwandelt es sich in Pyroxylin, ohne aufzuschwellen. Das so gewonnene Präparat ist sehr kräftig.

In concentrirter Salpetersäure von 80—90° C. löst sich das gewöhnliche Pyroxylin und wird durch Schwefelsäure daraus fast vollständig in weissen Flocken gefällt. Vielleicht kann man dieses

*) Dies. Journ. Bd. XXXIX, S. 370.

so erhaltene Pulver benutzen, um Zündhütchen damit zu verfertigen.

Durch Wasser fällt aus der Salpetersäurelösung ein bitterer, weisser, flockiger Körper, der löslich in Alkohol und sehr vielem Wasser ist, langsamer als das Pyroxylin verbrennt und kohligen Rückstand hinterlässt.

Aceton verwandelt das Pyroxylin in eine durchsichtige Gallerte, welche durch Wasser in weissen, baumwolleähnlichen Flocken gerinnt. Viel Aceton löst das Pyroxylin gänzlich auf. Kaustisches Kali löst es gleichfalls; Wasser und Säuren fällen aus der Lösung nichts.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt, während sie das Pyroxylin ohne Färbung löst, daraus salpetrige Säure. Wasser verändert es innerhalb fünf Wochen noch nicht im geringsten. Die Lösung der Baumwolle in Salpetersäure bei 30—35° lässt durch Wasser Xyloïdin fallen, durch Schwefelsäure Pyroxylin. — Concentrirte Essigsäure löst das Xyloïdin, nicht das Pyroxylin. Das Xyloïdin aus Baumwolle wird als cohärente Masse durch Wasser aus der Essigsäure gefällt, das aus Stärke als Pulver, so dass beide vielleicht nicht identisch sind.

Auch Cottereau glaubt auf die von Vry angegebene Weise Pyroxylin dargestellt zu haben, nämlich durch Fällen der salpetersauren Lösung des Xyloïdins durch Schwefelsäure, ohne jedoch durch die Analyse die Identität der Stoffe nachgewiesen zu haben (a. a. O. p. 205).

Aus verschiedenen Zuckerarten, Mannit und anderen Stoffen sind von Flores Domente und Ménard durch Salpeter-Schwefelsäure Verbindungen dargestellt worden, welche einige Aehnlichkeit mit dem Pyroxylin haben (a. a. O. p. 89); die genauere Untersuchung hatten sie indess eben so wenig wie Schönbein angestellt. Ausführlichere, doch auch noch sehr aphoristische Nachrichten über ähnliche Versuche giebt Sobrero (a. a. O. p. 247). Dieser fand, dass das Präparat, aus dem Zucker dargestellt, bestehe aus:

$$C_{12}H_{11}O_{11} + 2NO_5 - 2HO, \text{ also}$$
$$C_{12}H_9O_9 + 2NO_5.$$

Er fand bei der Analyse 3 p. C. H und 27 p. C. C.

Wenn man in ein Gemenge von 2 Vol. Schwefelsäure von 66 Grad und 1 Vol. Salpetersäure von 43 Grad sirupdickes Gly-

cerin giesst, so entsteht eine sehr lebhafte Reaction, die in Oxydation besteht. Hält man das Gemenge indessen kalt, so löst sich das Glycerin auf; setzt man jetzt Wasser hinzu, so scheidet sich ein schweres Oel am Boden des Gefässes aus, welches mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, nochmals durch Wasser gefällt, in Aether gelöst und durch Verdunstung gewonnen wird; im Vacuum über Schwefelsäure wird es getrocknet. Die Verbindung stellt nun ein gelbliches, sehr schweres Oel dar, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es hat keinen Geruch, einen sehr stechenden Geschmack und ruft, in kleinster Menge auf die Zunge gebracht, eine mehrstündige Migräne hervor.

Salmon fand, dass eine geringe Beimischung zur Schiessbaumwolle von chlorsaurem Kali die Wirksamkeit des Präparats ausserordentlich steigere und dabei die Waffen nicht chemisch angreife. (*Compt. rend. XXIII, p.* 1117.)

Bonjean endlich schlägt vor, die Schiessbaumwolle mit Sandelroth zu färben und die Farbe durch Alaunlösung, in welche er die Baumwolle taucht, zu erhöhen. Er meint dabei, dass die Gegenwart des Alauns selbst vortheilhaft wirke und die Explosion steigere (?). Den Preis berechnet er, die Arbeit ausgeschlossen, für das Kilogramm auf 6—8 Francs, also circa 1½—2 Thaler.

XCVI.

Ueber die Zersetzung des Jodkaliums durch Säuren.

Ueber das Verhalten des Jodkaliums gegen Schwefelsäure sind von E. Diesel und darauf von Wackenroder einige Versuche angestellt worden (Archiv d. Pharm. XLIX, 275). Diesel hatte früher schon eine, wie er glaubt, häufige Verunreinigung des Jodkaliums mit Schwefelkalium nachgewiesen, welche besonders sich einstellt, wenn das Jodkalium durch Zersetzung von Jodzink mittelst kohlensauren Kali's erhalten wird und das verwendete Zink, wie es oft vorkommt, schwefelhaltig war. (Ebend. XLVII, 296.) Diesel fand, dass Jodkalium, welches auch ganz frei von

Schwefelkalium war, bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure diese nicht allein in schweflige Säure, sondern auch zum Theil in Schwefelwasserstoff verwandelt. Eben so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, wenn Chlorwasserstoffsäure, welche zur Zerlegung angewendet wird, schwefelsäurehaltig ist.

Wackenroder fand dasselbe, man wende nun die Schwefelsäure auf das Jodkalium heiss oder kalt an. Mit dem 4—6fachen Wasser verdünnt, giebt die Schwefelsäure keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Die Flüssigkeit wird durch ausgeschiedenes Jod gelb gefärbt. Wackenroder behauptet, aus *reinem* Jodkalium und *reiner* Salzsäure und Phosphorsäure niemals Schwefelwasserstoff erhalten zu haben.

Durch Zinnchlorür lässt sich die kleinste Menge Schwefelkalium nachweisen; es entweicht Schwefelwasserstoff, welcher sich leicht entdecken lässt. — In der Kälte scheiden sich aus der Mischung orangerothe Büschel aus, vielleicht bestehend aus Zinnjodür und Zinnchlorür.

Rose bemerkte bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Jodkalium nur die Entstehung von schwefliger Säure und Jod, unter Bildung von schwefelsaurem Kali (Poggend. Annal. XXXVIII, 121) *).

XCVII.

Darstellung der Milchsäure und Buttersäure.

Bensch (Annal. der Chemie und Pharm. Febr. 1847) empfiehlt dazu folgendes Verfahren:

Milchsäure. 6 Pfd. Rohrzucker, ½ Unze Weinsäure werden, in 26 Pfd. siedendem Wasser gelöst, einige Tage bei Seite ge-

*) Verdünnte Schwefelsäure entwickelt mit Jodkalium-Lösung keine Spur von Schwefelwasserstoff, scheidet jedoch, wie Wackenroder bemerkte, eine *sehr* kleine Menge von Jod aus. Enthielt das Jodkalium auch nur sehr geringe Mengen von Schwefelkalium, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, sobald die Menge des ausgeschiedenen Jods nicht mehr hinreicht, denselben zu zerlegen, und somit sind in der That höchst unbedeutende Verunreinigungen der Art leicht durch verdünnte Schwefelsäure noch mit Sicherheit nachzuweisen. Md.

stellt, darauf der Mischung 2 alte Käse von circa 4 Unzen, welche man in 8 Pfd. abgerahmter, geronnener, saurer Milch vertheilt hatte, und 3 Pfd. Schlämmkreide zugesetzt und dieselbe bei 30 bis 35° erhalten. Die Masse wird täglich mehrere Male gut umgerührt, nach 8 — 10 Tagen erstarrt sie zu einem Brei von milchsaurem Kalk. Diesem setzt man 20 Pfd. siedendes Wasser und ½ Unze Aetzkalk zu, kocht ½ Stunde und filtrirt durch einen Spitzbeutel. Das Filtrat wird zur Sirupsdicke abgedampft und 4 Tage bei Seite gestellt, worauf der milchsaure Kalk abgeschieden ist. Dieser wird wiederholt mit etwas Wasser angerührt und abgepresst, sodann in seinem doppelten Gewichte kochenden Wassers gelöst und der Lösung auf je ein Pfund gepressten milchsauren Kalk 3½ Unzen Schwefelsäure zugesetzt, die man mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt. Die heisse Flüssigkeit filtrirt man vom Gips ab und kocht sie mit 1⅜ Pfd. kohlensaurem Zinkoxyd auf je 1 Pfd. angewendeter Schwefelsäure ¼ Stunde lang. Die kochend filtrirte Lauge setzt beim Erkalten das milchsaure Zinkoxyd ab. 8 Theile milchsaures Zinkoxyd liefern bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff 5 Theile sirupdicke reine Milchsäure.

Buttersäure. Lässt man obiges Gemisch von Zucker, Kreide etc. länger als 10 Tage bei 35° stehen und erneuert das verdunstende Wasser, so entsteht Gasentwickelung; nach 5 — 6 Wochen ist die Milchsäure in Buttersäure übergegangen, womit die Gasentwickelung aufhört. Man mischt dann die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen kalten Wassers, fügt eine Auflösung von 8 Pfd. krystallisirter Soda zu, filtrirt den kohlensauren Kalk ab, wäscht ihn aus, dampft die Flüssigkeit bis auf 10 Pfd. ein und vermischt sie vorsichtig mit 5½ Pfd. Schwefelsäure, welche man mit gleich viel Wasser verdünnt hat. Es scheidet sich die Buttersäure als ölige Schicht ab, welche man abhebt. Die darunter stehende Lösung unterwirft man der Destillation, sättigt das Destillat mit kohlensaurem Natron und scheidet die Buttersäure durch Schwefelsäure ab. Die rohe Buttersäure wird rectificirt, nachdem man auf 1 Pfd. 1 Unze Schwefelsäure zugefügt hat, um die Abscheidung von wasserfreiem Glaubersalz zu verhüten, welches ein heftiges Stossen veranlasst. Die rectificirte Buttersäure sättigt man mit geschmolzenem Chlorcalcium, wodurch die Essigsäure geschieden wird, und unterwirft sie einer nochmaligen Rectification.

Die zuerst übergehende Portion ist verdünnte Buttersäure, später folgt concentrirte. Aus 6 Pfd. Rohrzucker erhielt der Verfasser 28 Unzen reiner concentrirter Buttersäure.

XCVIII.

Ueber die Endproducte der Einwirkung des Chlors auf die Aether der Methylreihe unter Einfluss des Sonnenlichtes.

Von

A. Cahours.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XIX, p. 342.)

Einer der einfachsten und am leichtesten rein darzustellenden Aether des Methyloxyds ist der oxalsaure. Es ist aus Malaguti's erster Arbeit bekannt, dass das Chlor diesen Aether im zerstreuten Lichte nur schwierig angreift und dass man nur eine sehr geringe Menge eines Aethers dabei erhält, dessen Formel man durch C_2O_3,C_2HCl_2O darstellen kann.

Dieser Aether entspricht dem gechlorten oxalsauren Aethyloxyd:

$$C_2O_3, C_4H_4Cl_2O,$$

welches unter gleichen Umständen wie das vorige entsteht.

Ich habe das oxalsaure Methyloxyd im Sonnenlichte mit Chlor behandelt und auf diese Weise das von Malaguti angedeutete Product reichlich erhalten.

Ist das oxalsaure Methyloxyd rein, so erhält man bei fortgesetzter Behandlung mit überschüssigem Chlor schliesslich nichts weiter als einen in Blättchen krystallisirten Körper von blendend weisser Farbe.

Diese Krystalle schmelzen bei wenig erhöhter Temperatur und bei höherer sublimiren dieselben zum Theil, während ein anderer Theil sich zersetzt, und es entwickelt sich während der ganzen Dauer der Operation Chlorkohlenoxydgas.

Lässt man diesen Aether durch ein auf 350—400° erhitztes Rohr strömen, so zersetzt er sich ganz vollkommen in Chlorkohlenoxydgas und Kohlenoxydgas; die folgende Gleichung giebt über dieses Verhalten zur Genüge Rechenschaft:

$$C_4Cl_3O_4 = 3(CO, Cl) + CO.$$

Die meisten Flüssigkeiten verändern diesen Körper und geben damit eine Menge Verbindungen. Der Weingeist, der Holzgeist und das Kartoffelfuselöl bringen, wenn man sie auf diesen gechlorten Aether giesst, eine sehr lebhafte Reaction hervor, sie erhitzen sich damit und es entwickelt sich Chlorkohlenoxyd. Setzt man nach beendigter Reaction Wasser hinzu, so scheiden sich schwere Oele ab, deren Natur weiter unten näher angegeben werden soll.

Auch Aceton und Aether zersetzen diese Substanz augenblicklich. Es entsteht dabei Chlorkohlenoxyd und zu gleicher Zeit bilden sich flüssige oder klebrige Substanzen, die ich nicht weiter untersucht habe.

Eine wässrige Lösung von Kali reagirt sehr heftig auf das oxalsaure gechlorte Methyloxyd; letzteres verschwindet dabei und es entstehen lösliche Verbindungen, nämlich Chlorkalium, kohlensaures und oxalsaures Kali. Folgende Gleichung giebt über dieses Verhalten vollkommen Rechenschaft:

$$C_4Cl_3O_4 + 5(KO, HO) = C_2O_3, KO, 2CO_2, KO + 3KCl + 5HO.$$

Natron und Aetzbaryt verhalten sich dazu auf gleiche Art. Trocknes Ammoniakgas wirkt heftig auf den gechlorten oxalsauren Methyläther ein, es entsteht Salmiak und Carbamid.

Anilin und Nicotin greifen dasselbe sehr heftig an und geben damit weitere Verbindungen, die ich bis jetzt nicht untersuchen konnte.

Bei der Analyse gab dieser Aether die folgenden Resultate:

I. 1,110 Substanz gaben 0,012 Wasser u. 0,590 Kohlensäure;

II. 0,993 derselben Substanz gaben 0,009 Wasser und 0,535 Kohlensäure;

III. 0,693 desselben Productes gaben 1,841 Chlorsilber oder 0,450 Chlor;

IV. 0,923 Substanz anderer Bereitung gaben 0,010 Wasser und 0,499 Kohlensäure;

V. 1,000 derselben Substanz gaben 0,007 Wasser und 0,499 Kohlensäure;

VI. 0,577 desselben Productes gaben 1,536 Chlorsilber od. 0,376 Chlor.

In Procenten betragen diese Zahlen bei Vergleichung mit der Formel

$C_4Cl_3O_4$:

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_4	14,78	14,61	14,69	,,	14,74	14,70	,,
Cl_3	65,21	,,	,,	64,95	,,	,,	65,17
O_4	20,01	,,	,,	,,	,,	,,	,,
	100,00.						

Da die Substanz eine höhere Temperatur nicht erträgt, so konnte die Dampfdichte nicht bestimmt werden, indess controliren die Reactionen obige Formel sehr gut.

Einwirkung des Alkohols auf den perchloroxalsauren Aether.

Giesst man auf den Perchloroxaläther Weingeist in kleinen Mengen, so tritt eine sehr heftige Reaction ein; das Gemisch erhitzt sich unter Entwickelung von Chlorkohlenoxydgas. Es ist gut, den Aether in eine locker verschlossene Flasche zu bringen und bei gehörigem Luftzuge zu arbeiten, um sich den erstickenden Dämpfen nicht zu sehr auszusetzen. Sobald ein neuer Zusatz von Weingeist keine Reaction mehr zeigt, lässt man das Gemisch erkalten; man giesst sodann Wasser dazu, wodurch sich stark riechendes schweres Oel abscheidet. Man befreit es durch Waschen mit Wasser von anhängender Salzsäure und mittelst Chlorcalcium vom Wasser. Bei der Destillation dieses Oeles bemerkt man, wenn man ein Thermometer hineinbringt, dass der Siedepunct steigt; es fängt bei 92° an zu sieden und es steigt das Thermometer dabei allmählig bis auf 92°. Wenn man die ersteren Portionen des Destillates abnimmt und sie wiederholt destillirt, bis der Siedepunct bei 94—96° constant wird, so erhält man eine die Augen stark reizende Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung des Chlorkohlensäureäthers hat, wie dieses die folgenden Analysen zeigen.

I. 0,575 Substanz gaben 0,242 Wasser u. 0,711 Kohlensäure;

II. 0,627 desselben Productes gaben 0,266 Wasser und 0,766 Kohlensäure;

III. 0,504 desselb. Productes gaben 0,658 Chlorsilber od. 0,162 Chlor;

IV. 0,727 einer zweiten Probe gaben 0,314 Wasser und 0,879 Kohlensäure;

V. 0,569 derselben gaben 0,752 Chlorsilber oder 0,184 Chlor.

In Procenten und mit der Formel

$$C_6H_5ClO_4$$

verglichen, erhält man:

	Berechn.	I.	II.	III.	IV.	V.
C_{12}	33,33	33,23	33,30	"	32,97	"
H_5	4,63	4,67	4,71	"	4,79	"
Cl	32,40	"	"	32,13	"	32,33
O_4	29,64	"	"	"	"	"
	100,00.					

Sie stellt den Chlorkohlensäureäther oder besser einen ameisensauren Aether dar, in welchem das Aeq. Wasserstoff der Säure durch Chlor ersetzt ist.

Setzt man die Destillation der Flüssigkeit weiter fort, so erhält man eine Flüssigkeit, deren Siedepunct bei 187—188° constant wird. Sie hat einen aromatischen Geruch und bildet, mit trocknem Ammoniak zusammengebracht, Oxamethan, und Oxamid mit wässrigem Ammoniak. Mit Kali behandelt, liefert sie oxalsaures Kali und Weingeist und ist somit Oxalsäureäther, dessen Eigenschaften sie überhaupt hat.

I. 0,567 Substanz gaben 0,343 Wasser und 1,015 Kohlensäure;

II. 0,769 derselben gaben 0,466 Wasser u. 1,383 Kohlensäure;

III. 0,551 Substanz anderer Bereitung gaben 0,341 Wasser und 0,993 Kohlensäure.

In Procenten:

	Berechn.	I.	II.	III.
C_6	49,31	48,82	49,04	49,14
H_5	6,84	6,71	6,73	6,87
O_4	43,85	44,47	44,23	43,99
	100,00.			

Die Resultate der Bestimmung der Dampfdichte sind folgende:

Lufttemperatur	14°
Dampftemperatur	243°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,549 Grm.
Inhalt des Ballons	240 Cb.C.
Barometerstand	0,755 M.
Luftrückstand	1 Cb.C.

Hieraus ergiebt sich für das Gewicht eines Litre die Zahl

6,600 und somit 5,10 als gesuchte Dichte. Es bleibt somit kein Zweifel übrig, dass diese Substanz die Formel

$$C_2O_3, C_4H_5O = C_6H_5O_4$$

habe, über deren Entstehung man sich aus folgender Gleichung Rechenschaft geben kann:

$$C_4Cl_3O_4 + 2\,C_4H_6O_2 = 2\,ClH_2 + C_6H_5O_4 + C_6H_5ClO_4.$$

Einwirkung des Holzgeistes auf den Perchlormethyläther.

Giesst man Holzgeist auf den Perchloroxaläther, so verhält sich das Gemisch eben so, wie vorhin beim Weingeist. Nach Behandlung der Producte mit Wasser erhält man gleichfalls ein schweres Oel, welches mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet wird. Der Siedepunct dieses Oels steigt allmählig von 80 auf 162° und bei dieser Temperatur wird er constant. Diejenige Menge der Flüssigkeit, welche zu dieser Zeit übergeht, macht etwa ein Drittel des Ganzen aus, das Product wird beim Erkalten fest und bildet glänzend weisse Schuppen. Wässriges Ammoniak bildet damit Oxamid und eine weingeistige Lösung desselben verwandelt es in Oxamethylan. Alkalien zersetzen es und regeneriren Oxalsäure und Holzgeist.

Der Schmelzpunct und die Reactionen dieses Körpers zeigen also, dass das erhaltene Product oxalsaures Methyloxyd ist, eben so wie man es nach der gewöhnlichen Bereitungsweise erhält, so dass mir die Analyse desselben überflüssig schien. Der flüchtigere Theil des Gemisches aber, welcher durch wiederholte Destillationen bei 78—82° constant siedend erhalten wurde, hatte einen erstickenden Geruch, namentlich in Dampfform, und wurde durch Ammoniak leicht zersetzt. Es bildeten sich dabei Salmiak und eine in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende Substanz, vom Ansehen des Urethylans. Bei der Analyse gab diese Substanz folgende Resultate:

I. 0,618 Substanz, 0,190 Wasser und 0,570 Kohlensäure;
II. 0,675 derselben, 0,205 Wasser und 0,627 Kohlensäure;
III. 0,589 derselben, 0,892 Chlorsilber oder 0,2183 Chlor.

In Procenten und mit der Formel

$$C_4H_3ClO_4 = C_2ClO_3, C_2H_3O$$

verglichen, erhält man:

	Berechn.	I.	II.	III.
C_4	25,53	25,15	25,33	„
H_3	3,20	3,41	3,37	„
Cl	37,23	„	„	37,07
O_4	34,04	„	„	„
	100,00.			

Die Bildung von oxalsaurem Methyloxyd und chlorkohlensaurem Methyloxyd kann man durch folgende Gleichung erklären:

$$C_4Cl_3O_4 + 2C_2H_4O_2 + 2Cl_2H_2 + C_4H_3O_4 + C_4H_3ClO_4.$$

Einwirkung des Kartoffelfuselöls auf den Perchloroxaläther.

Es liess sich voraussehen, dass das Amyloxydhydrat sich den beiden vorigen Alkoholen durchaus gleich verhalten würde, was auch die Untersuchung ergab. So erhält man denn auch mit dem Kartoffelfuselöl dieselben Erscheinungen und auch ein schweres Oel, welches nach derselben Behandlung, wie vorhin angegeben, aus zwei Producten besteht. Das eine siedet bei 150—160°, hat einen stechenden Geruch, der dem des Chlorkohlensäureäthers ähnlich, aber schwächer als bei jenem ist. Das zweite Product siedet bei 260°, es hat alle Eigenschaften des Oxalamyläthers und, wie die folgenden Resultate zeigen, auch die Zusammensetzung desselben.

I. 0,624 Substanz gaben 0,532 Wasser und 1,427 Kohlensäure;

II. 0,569 derselben gaben 0,491 Wasser und 1,301 Kohlensäure;

III. 0,429 Substanz einer zweiten Bereitung gaben 0,373 Wasser und 0,978 Kohlensäure.

	Berechn.	I.	II.	III.
C_{12}	62,60	62,36	62,35	62,17
H_{11}	9,56	9,46	9,58	9,65
O_4	27,84	28,18	28,07	28,18
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Auch die Bildung dieser Producte kann aus nachstehender Gleichung abgeleitet werden:

$$C_4Cl_3O_4 + 2C_{10}H_{12}O_2 = 2Cl_2H_2 + C_{12}H_{11}O_4 + C_{12}H_{11}CO_4.$$

Einwirkung des Chlors auf ameisensaures Methyloxyd.

Das ameisensaure Methyloxyd absorbirt das Chlor anfangs sehr schnell; zu einer vollendeten Einwirkung aber sind 10—14 Tage und vollkommener Sonnenschein erforderlich, wenn man mit

Quantitäten von 20—25 Grm. arbeitet. Man erkennt die Beendigung der Reaction daran, dass das Gas der Flasche alsdann die Farbe des Chlors beibehält, nachdem man sie noch ein paar Tage der Sonne ausgesetzt hat.

Auf diese Weise erhält man eine klare Flüssigkeit, welche durch eine Quantität Chlor, die sie in Lösung behält, gelb gefärbt erscheint. Beim Erhitzen entweicht dieses und die Flüssigkeit entfärbt sich ganz vollständig. Bringt man diese Flüssigkeit zum Sieden, so findet man, dass der Siedepunct nicht constant ist; der grössere Theil destillirt bei 176—190°, und gegen das Ende steigt das Thermometer bis auf 250°. Rectificirt man das zuerst übergehende Destillat 2—3 Mal, so findet man es von folgenden Eigenschaften:

Es bildet eine farblose, dünnflüssige, bei 180—185° siedende Flüssigkeit, hat einen starken Geruch und einen erstickenden Dampf. Bei einer Temperatur von 20° ist seine Dichte = 1,724 und bei der von 320—350° zersetzt es sich und bildet eine grosse Menge Chlorkohlenoxyd ohne weitere Nebenproducte.

Mit Weingeist und Holzgeist erhitzt es sich heftig und verschwindet es; fügt man Wasser zu dem Gemisch, so scheidet sich ein schweres Oel ab, welches die Eigenschaften des Chlorkohlensäureäthers und des Chlorkohlensäuremethyläthers hat.

Kalilauge wirkt weder kalt noch erhitzt darauf ein. Wässriges Ammoniak greift es sogleich an und erhitzt sich damit; es bildet sich Salmiak und eine in Wasser unlösliche weisse, in perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirende Substanz, welche sich in Aether leicht löst und dem Chloracetamid gleicht.

I. 0,990 Grm. Substanz gaben 0,006 Wasser und 0,444 Kohlensäure;

II. 1,129 Grm. derselben gaben 0,005 Wasser und 0,506 Kohlensäure;

III. 0,500 Grm. derselben Probe gaben 1,466 Chlorsilber oder 0,358 Chlor;

IV. 0,861 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,004 Wasser und 0,394 Kohlensäure;

V. 0,417 Grm. desselben Productes gaben 1,217 Chlorsilber oder 0,299 Chlor.

In Procenten und mit der Formel

$$C_4Cl_4O_4$$

verglichen, erhält man:

	Berechn.	I.	II.	III.	IV.	V.
C_4	12,25	12,23	12,20	„	12,47	„
H	„	0,06	0,05	„	0,05	„
Cl_4	71,49	„	„	71,66	„	71,72
O_4	16,20	„	„	„	„	„
	100,00.					

Demnach ist diese Substanz mit einer krystallisirten Essigsäure isomer, in welcher aller Wasserstoff durch Chlor vertreten ist.

Die Substanz, welche Ammoniak damit bildet und die, wie vorhin angegeben, die Eigenschaften des Chloracetamids hatte, erwies sich in der That als solches. Die Analyse gab:

I. 0,335 Grm. Substanz, 0,036 Wasser u. 0,178 Kohlensäure;

II. 0,641 desselben Productes gaben 0,071 Wasser und 0,346 Kohlensäure;

III. 0,333 desselben Productes gaben 0,886 Chlorsilber oder 0,2168 Chlor.

Diese Resultate stimmen mit der Formel:

$$C_4H_2Cl_3NO_2.$$

Man hat:

	Berechn.	I.	II.	III.
C_4	14,78	14,51	14,70	„
H_2	1,23	1,20	1,28	„
Cl_3	65,30	„	„	65,11
N	8,30	„	„	„
O_2	10,22	„	„	„
	100,00.			

Folgende Tabelle gestattet einen Ueberblick des Verhaltens der abgehandelten chlorhaltigen Producte.

	Wird b. höherer Temperat.	Mit Kali.	Mit Weingeist.	Mit Holzgeist.	Mit Ammoniak.
Chloroxaläther	$C_4Cl_4O_2$ Chloraldehyd und CO Kohlenoxyd	C_2O_3, KO und $C_4Cl_3O_3, KO$ chloressigs. K.	C_2O_3, C_4Cl_5O Chloroxaläther $C_4Cl_3O_3, C_4H_5O$ Chloressigäther	C_2O_3, C_2H_3O oxals. Methyloxyd $C_4Cl_6O_8, C_2H_3O$ chloressigs. Methylox.	$C_8H_2Cl_5NO_4$ Chloroxamid ein Amid eine Säure
Chloroxalmethyläther	$C_2Cl_2O_2$ Phosgen CO Kohlenoxyd	C_2O_3, KO CO_2, KO und KCl	C_2O_3, C_4H_5O Oxalsäureäther C_2ClO_3, C_4H_5O Chlorkohlensäureäther	C_2O_3, C_2H_3O oxals. Methyloxyd C_2ClO_3, C_2H_3O Chlorkohlensäuremethyläther	ClH, NH_3 und CO, NH_2 Carbamid
Chlorameisensaurer Aether	$C_4Cl_4O_2$ Chloraldehyd C_2Cl_2O Phosgen	$C_4Cl_2O_3.KO$ chloressigsaures Kali CO_2KO u. KCl	$C_4Cl_3O_3, C_4H_5O$ Chloressigsäureäther C_2ClO_3, C_4H_5O Chlorkohlensäureäther	$C_4Cl_3O_3, C_2H_3O$ chloressigs. Methylox. C_2ClO_3, C_2H_3O Chlorkohlensäuremethyläther	ClH, NH_3 und $C_4H_2Cl_3NO_2$ Chloracetamid
Chloracetomethyläther	dieselben Producte	dieselben Producte	dieselben Producte	dieselben Producte	dieselben Producte
Perchloressigsäureäther	$C_4Cl_4O_2$ Chloraldehyd	$C_4HCl_3O_4$ Chloressigsäure	$C_4Cl_3O_3, C_4H_5O$ Chloressigsäureäther	$C_4Cl_6O_3, C_2H_3O$ chloressigs. Methylox.	$C_4H_2Cl_3NO_2$ Chloracetamid
Chlorameisensaurer Methyläther	$C_2Cl_2O_2$ Phosgen	fast keine Reaction	$C_2Cl_2O_3, C_4H_5O$ Chlorkohlensäureäther	C_2ClO_3, C_2H_3O chlorkohlens. Methyl	$C_4H_2Cl_3NO_2$ Chloracetamid.

Bei Vergleichung dieser Tabelle sieht man Folgendes. So wie bei der Zersetzung der Perchloräther der Alkoholreihe durch die Wärme Chloraldehyd als constantes Product erscheint, so tritt in der Methylreihe Chlorkohlenoxyd als constant auf. Man darf dieses vielleicht jenem analog betrachten; man hat dann:

$C_4H_4O_2$ Aldehyd des Weingeistes,
$C_2H_2O_2$ Methylaldehyd,
$C_4Cl_4O_2$ Chloraldehyd,
$C_2Cl_2O_2$ Methylchloraldehyd.

Das Methylaldehyd ist noch unbekannt; bei der Destillation von ameisensaurem Baryt und Kalk aber erhält man gleiche Volumina Kohlenoxyd und Wasserstoff, wie dieses Verhältniss im Methylaldehyd sein müsste. Vergleicht man das Verhalten der Chloräther aus der Methylreihe mit dem der Weingeistreihe, welche Malaguti kürzlich so vollständig behandelt hat, so findet man durchgehends Analogien.

Regnault hat schon gezeigt, dass der Perchlormethyläther C_2H_3O 4 Volumina Dampf giebt, während die Gruppe C_2H_3O deren 2 liefert. Sollte es sich nicht mit dem Perchloräther C_4H_5O und dem gewöhnlichen Aether C_4H_5O eben so verhalten? Bei Behandlung des Schwefelwasserstoffäthers von Regnault C_4H_5S mit Chlor fand ich, dass sich das Molecül wirklich ebenfalls spaltet; man erhält als Endresultat eine Flüssigkeit, in welcher H_4 durch Cl_4 vertreten wird, und in dem Maasse, als Chlor darin aufgenommen wird, steigt der Siedepunct anfangs, dann aber sinkt er wieder und das Molecül liefert nun 4 Vol. Dampf, während das ursprüngliche zwei giebt. Eben so verhält sich der Schwefelwasserstoffmethyläther.

XCIX.

Ueber Anwendung des kaustischen Kali's zur Unterscheidung der verschiedenen Arten von Stärke und Bestimmung des Verhältnisses in den Gemischen derselben.

Von

Mayet.

(Journ. de Chim. et de Phys. 3. *Sér. Févr.* 1847.*)*

Es ist bekannt, dass die kaustischen Alkalien die Stärke mit Leichtigkeit auflösen, aber, wie ich glaube, hat man die Aufmerksamkeit noch nicht genug auf die Vergleichung dieser Wirkung auf die verschiedenen Arten der Stärken gerichtet.

Es schien mir, dass sich hierzu nicht alle Alkalien in gleichem Maasse eigneten, und für den vorliegenden Zweck habe ich den Kali-Kalk gewählt. Reines Kali oder Natron gab nicht so exacte Resultate.

Ich beschränke mich zunächst auf die im Handel verbreiteten Stärkearten, welche in Pulverform vorkommen, und verschiebe eine weitere Untersuchung der verschiedenen stärkehaltigen Producte, z. B. des Sago's, der Tapioca u. s. w., auf die Zukunft; vorläufig bemerke ich indessen, dass sie sich sehr wesentlich unterscheiden, sobald sie aus Stärke von wirklich verschiedenem Ursprunge bereitet sind. In dem Falle, wo man sie aus gewöhnlicher Stärke bereitet hat, werden sie leicht angegriffen, die ächten dagegen lösen sich schwierig.

Ich bediene mich als Prüfungsflüssigkeit einer Auflösung von Kalikalk in dem Verhältniss von 60 Th. Wasser, 50 Th. der alkalischen Flüssigkeit von $\frac{1}{4}$ Gehalt und 5 Th. der zu prüfenden Substanz.

Die verschiedenen Stärkearten verhalten sich hierbei auf folgende Weise.

Kartoffelstärke. Sie giebt eine dicke Gallerte von opalisirender Durchsichtigkeit und wird nach einer halben Minute fest.

Weizenstärke (Amidon de blé). Das Gemisch wird nach einer halben Minute noch nicht fest, bleibt vollkommen opak, milchicht, lässt aber keine Stärke fallen.

Arrow-root. Das Gemisch wird vollkommen flüssig und lässt selbst nach wiederholtem Schütteln Stärke fallen. Die darüber stehende Flüssigkeit wird vollkommen klar.

Zaunrübenstärke (Amidon de bryone). Das Gemisch wird unmittelbar durchsichtig, die Gallerte aber ist sehr dünn und von blassgelblicher Farbe.

Bohnenmehl. Wenig dicke, gelbgrünliche, undurchsichtige Gallerte.

Maniokstärke (Farine de manioc). Die Gallerte ein wenig dicker als die vorige, nicht ganz undurchsichtig, in welcher man eine Menge aufgequollener Klumpen wahrnimmt.

Nach diesen Charakteren kann man diese einzelnen Stärkearten sehr wohl unterscheiden. Die Kartoffelstärke unterscheidet sich von der Getreidestärke durch die Consistenz und Durchsichtigkeit ihrer Gallerte, und letztere kann wiederum durch ihre Auflöslichkeit vom Arrow-root unterschieden werden, welches sich aus der Lösung in Kali absetzt.

Ich habe nun noch ferner versucht, ob man Gemische von verschiedenen Stärkearten hierdurch unterscheiden kann. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

Weizenstärke Kartoffelstärke	} zu gleichen Theilen	5 Th.
Wasser		60 „
alkalische Flüssigkeit von $\frac{1}{4}$ Gehalt		5 „

lieferten nach Verlauf von zwei Minuten eine halbdurchsichtige feste Gallerte.

Weizenstärke	4 Th.
Kartoffelstärke	1 „

lieferten mit derselben Flüssigkeit, als das Gemisch vorhin, eine sehr dicke, undurchsichtige, milchichte Flüssigkeit.

Weizenstärke	$4\frac{1}{2}$ Th.
Kartoffelstärke	$\frac{1}{2}$ „

lieferten eine weniger dicke Gallerte als das vorige Gemisch, die aber noch leicht von reinem Amidon zu unterscheiden war; sie

floss aus einem Glasrohr nicht in Tropfen ab, was das reine Amidon thut.

Arrow-root 4 Th.
Weizenstärke 1 „

lieferten keine Gallerte, aber nach Verlauf von 5 Minuten ist die über dem Arrow-root schwimmende Flüssigkeit nicht mehr klar.

Arrow-root 9 Th.
Kartoffelstärke 1 „

gaben ein dickes Gemisch.

Arrow-root 9 Th.
Weizenstärke 1 „

verhielten sich wie das Gemisch von Arrow-root mit $\frac{1}{5}$ Amidon.

Ich habe noch eine grosse Menge von Versuchen angestellt, deren Resultate sich so zusammenfassen lassen: Die Gegenwart von Kartoffelstärke macht die Flüssigkeit je nach ihrer Menge schleimig bis kleisterartig; die Gegenwart von Amidon dagegen, da es selbst nicht in dieser Flüssigkeit schleimig wird, macht mit zunehmender Menge die Flüssigkeit nur mehr trübe.

Auch Mehl, welches mit Kartoffelstärke versetzt ist, kann mit obiger Flüssigkeit geprüft werden. Ein Gemisch von 20 Grm. Mehl und $\frac{1}{5}$ Kartoffelstärke und ein anderes Gemisch von 20 Grm. mit $\frac{1}{10}$ Kartoffelstärke wurden durch Auswaschen mit Wasser vom Kleber befreit. Die abgesetzte Stärke wurde nun mit der alkalischen Flüssigkeit geprüft, wobei es sich ergab, dass die Consistenz der Lösung viel dicker war als die aus 20 Grm. reinem Amidon erhaltene, und sie konnte leicht dadurch von der des letzteren unterschieden werden. Man kann daher einen Zusatz von $\frac{1}{10}$ Kartoffelstärke im Mehle finden. Beim Auswaschen eines Kartoffelstärke enthaltenden Mehles setzt sich letztere zuerst ab, und wenn man daher die zuerst ausgewaschene Stärke für sich anwendet, so ist diese dem grösseren Theile nach Kartoffelstärke, die sich bei obigem Versuche leicht erkennen lässt.

C.

Ueber eine saure Quelle von Paramo de Ruiz in Nueva-Granada.

Von

Boussingault.

(Compt. rend. T. XXIV, p. 397.)

Dieses Wasser war mir durch Hrn. Illingworth zugesendet worden; es rührt aus einer sehr reichhaltigen Quelle her, welche Hr. W. Degenhardt im Paramo de Ruiz entdeckt hat, in einer Höhe von 3800 Metr., dort, wo der Guali entspringt, einer der Zuflüsse des Rio Grande de la Magdalena.

Nach der geologischen Constitution der Gegend ist anzunehmen, dass das Wasser aus dem Trachyt entspringt. Seine Temperatur ist 69,4° C. Nach der Besteigung Degenhardt's des Nevado de Ruiz hat die Existenz mehrerer vulcanischer Schlünde auf diesem Puncte der Central-Cordilleren aufgehört zweifelhaft zu sein. Der Ruiz ist als noch thätiger Vulcan der Liste der zahlreichen Vulcane Mittelamerika's hinzuzufügen.

Das Wasser des Ruiz ist durch Hrn. Lewy analysirt:

Schwefelsäure	5,181	6,062
Chlorwasserstoffsäure	0,881	
Thonerde	0,500	
Kalk	0,140	
Natron	0,360	
Kieselsäure	0,183	
Magnesia	0,320	
Eisenoxyd	0,365	
	7,930.	

Diese Zusammensetzung erinnert an das saure Wasser des Rio Vinagre oder Pasambio, welcher aus dem Vulcan von Puracé entspringt. Dieses untersuchte ich vor 16 Jahren, als ich mein Laboratorium auf den Haupt-Vulcanen der Anden von Cundinamaron, Pasto und Quito aufgeschlagen hatte.

Im Wasser des Pasambio fand ich:

Schwefelsäure	1,11	2,02
Chlorwasserstoffsäure	0,91	
Thonerde	0,40	
Kalk	0,13	
Natron	0,12	
Kieselsäure	0,20	
Eisenoxyd, Magnesia	Spuren	
	2,87.	

Man sieht, das Wasser des Ruiz schliesst drei Mal so viel Säure ein als das des Pasambio. Man muss aber bemerken, dass die Quelle des Ruiz eine heisse ist, dass das Wasser des Puracé jedoch aus einem Giessbache geschöpft war, welcher, nachdem er eine Zeit lang einen unterirdischen Lauf zurückgelegt hat, bei dem Wasserfall von San-Antonio zu Tage kommt, wo er von einer beträchtlichen Höhe herabstürzt. Nach der Frische des Wassers muss man glauben, dass der Rio Pasambio grossentheils durch geschmolzenen Schnee von dem Gipfel des Puracé gebildet wird und seine Säure durch einen Zufluss saurer Quellen vulcanischen Ursprungs erhält.

Die Wassermasse des Pasambio ist sehr beträchtlich. Im April 1831 fand ich ihn etwas unterhalb der Chorrera von San-Antonio:

	Metr.
Breite des Baches	3,66
mittlere Tiefe	0,11
Schnelligkeit in 1 Sec.	1,00.

In 24 Stunden führte der Strom also 34784,64 Cb.M. Wasser fort, welche enthielten:

38611 Kilogrm. Schwefelsäure,
31654 „ Chlorwasserstoffsäure.

Diess ist die enorme Menge Schwefel und Chlor, welche jeden Tag durch wenige Ausgänge des Vulcans Puracé ausgehaucht werden, abgesehen von den grossen Mengen von Dämpfen der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, welche sich fortwährend aus dem Krater entwickeln.

Zu einer Zeit, in der man vielleicht geneigt war, einen zu grossen Einfluss der Wirkung zuzuschreiben, welche die organisirten Wesen auf die Zusammensetzung der Atmosphäre ausüben, habe ich die ununterbrochene Kohlensäure-Aushauchung der vulcanischen Kratermündungen als eins der geeignetsten Mittel be-

zeichnet, der Atmosphäre den Kohlenstoff wiederzugeben, welchen Pflanzen und Thiere ihr entziehen.

Heut zu Tage, da man bestimmen kann, und zwar mit einem gewissen Grade von Genauigkeit, was ein einziger Vulcan täglich an Schwefel und Chlor aushaucht, wird man zugeben, dass die vulcanischen Erscheinungen sich nicht darauf beschränken, Kohlenstoff über den Erdboden zu verbreiten, sondern dass sie auch ein zweites, dem Leben unentbehrliches Element hinzuführen, nämlich den Schwefel.

Die sauren Quellen sind nicht den Vulcanen von Ruiz und Puracé eigenthümlich. So sah ich bei meiner Besteigung des Kraters vom Pasto, im Juni 1831, bei dem indischen Dorfe Genoi, schöne Wasserfälle von einem stark sauren Wasser. Ein Umstand, welcher unter den dortigen Verhältnissen sehr glücklich benutzt werden kann, ist der, dass diese sauren Quellen in einer Höhe der Anden fliessen, welche wenig verschieden ist von der, wo die wirksamsten Arten der Quinquina wachsen. In einer kurzen Entfernung von Puracé enden die ausgedehnten Wälder von Pitayo, welche die *Quina naranjada* liefern; übrigens wachsen auf den Cordilleren von Ruiz und Pasto die Quinquina-Bäume in grosser Menge; wenn ihre Ausbeutung in diesem Augenblick noch keine Ausdehnung gewonnen hat, so muss man die Ursache davon in den Transportschwierigkeiten suchen, in Gegenden, wo es an Communicationswegen fehlt und welche überdiess weit vom Meere entfernt sind. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, hat man mehrere Male versucht, das schwefelsaure Chinin an Ort und Stelle darzustellen, jedoch ist der Transport der Schwefelsäure von Europa in diese Gegenden mit so viel Hindernissen verbunden, dass dieselben die Ausfuhr der Rinden selbst übertreffen.

Es schien mir möglich zu sein, die Gewinnung des Chinins in den vulcanischen Bergen der Anden selbst vorzunehmen, wenn, wie es sich voraussehen liess, die sauren Gewässer der Vulcane hinreichend sauer wären, um der Rinde das Alkaloïd zu entziehen. Hr. Lewy hat wirklich mit dem Wasser des Ruiz auf die bekannte Weise das Chinin aus den Rinden abscheiden können. — Es eröffnet sich die Hoffnung, dass man die Quinquina-Bäume in den bergigen Gegenden von Nueva-Granada wird benutzen können, da in der Nähe der Bäume, welche das Chinin produ-

eiren, sich Vulcane finden, welche fortwährend beträchtliche Mengen von Schwefelsäure hergeben.

Hr. Lewy, welcher die Analyse des Wassers des Ruiz ausgeführt hat, bemerkt über dasselbe Folgendes *(Compt. rend. XXIV, p. 449)*:

Das spec. Gew. des Wassers bei 8° C. ist 1,0073. Es besitzt einen adstringirenden, sehr sauern Geschmack; es röthet stark Lakmuspapier und löst metallisches Zink unter Gasentwickelung auf.

I. 40,0 Grm. des Wassers gaben, mit salpetersaurer Baryterde gefällt, 0,603 schwefelsaure Baryterde od. 0,207 Schwefelsäure; diess sind 0,518 p. C.

Die abgeschiedene Flüssigkeit gab, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, 0,193 Chlorsilber oder 0,035 Chlorwasserstoffsäure = 0,088 p. C.

II. 21,873 Grm. bis zur Trockne eingedampft, geglüht, bis alle sauren Dämpfe verjagt waren, gaben 0,0745 Grm. Rückstand = 0,341 p. C. Dieser, schwach roth gefärbt, wurde mit destillirtem Wasser erschöpft; die Lösung reagirte neutral; salpetersaurer Baryt schlug 0,091 schwefelsauren Baryt nieder, entsprechend 0,031 Schwefelsäure oder 0,143 p. C. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt kein Chlor.

Der in Wasser unlösliche Rückstand ward mit Chlorwasserstoffsäure behandelt; die Lösung wurde zur Trockne verdampft, mit saurem Wasser wieder aufgenommen und hinterliess 0,004 Grm. Kieselsäure oder 0,018 p. C. Die saure Lösung wurde mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag von Thonerde und Eisenoxyd wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst; Kali fällte daraus das Eisenoxyd; diess wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und mit bernsteinsaurem Ammoniak niedergeschlagen. In Eisenoxyd verwandelt, betrug es 0,008 Grm. oder 0,037 p. C. Die kalische Thonerde-Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag betrug 0,011 Grm. oder 0,050 p. C.

Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit enthielt keinen Kalk und keine Schwefelsäure.

III. 62,995 Grm. gaben, zur Trockne verdampft, 0,215 Grm. Rückstand. Dieser wurde mit Wasser ausgezogen; die Lösung mit Salmiak und dann mit Ammoniak versetzt, gab keine Fällung. Durch oxalsaures Ammoniak fiel oxalsaurer Kalk nieder, welcher, in kohlensauren Kalk verwandelt, 0,017 Grm. wog, oder 0,010 Kalk, entsprechend 0,014 p. C.

Die vom Kalk befreite Flüssigkeit, die keine Thonerde enthielt, wurde eingedampft, zur Verjagung der Ammoniaksalze geglüht; es blieb ein Rückstand von einem Magnesia- und Natronsalze. In schwefelsaure Salze verwandelt, betrug dieser 0,112. Die schwefelsaure Magnesia wurde durch kaustische Baryterde gefällt und die Magnesia mittelst Schwefelsäure ausgezogen. Es wurden erhalten 0,052 schwefelsaures Natron und 0,060 schwefelsaure Magnesia. Diese entsprechen 0,023 Natron und 0,020 Magnesia, oder 0,036 p. C. Natron und 0,032 p. C. Magnesia. Eine dritte Analyse gab ganz gleiche Resultate. Demnach enthielt das Wasser die oben angeführten Bestandtheile, welche folgendermaassen vereinigt werden müssen:

Schwefelsaure Thonerde	0,166
schwefelsaures Eisenoxyd	0,102
schwefelsaure Magnesia	0,094
schwefelsaurer Kalk	0,034
Chlornatrium	0,091
Kieselsäure	0,018
Schwefelsäure	0,255
Chlorwasserstoffsäure	0,033
Wasser	99,207
	100,000.

CI.

Ueber den Arsenik-, Kupfer- und Zinngehalt baierischer Mineralwässer.

Von

Dr. Buchner jun.

(Aus d. Gelehrten Anzeigen d. k. baier. Academie, Nr. 75, 1847.)

Hr. Academiker Schafhäutl hat vor einigen Jahren zuerst auf die Gegenwart des Arseniks in vom Wasser abgesetzten

Eisenerzen (Eisenoxydhydrat) und insbesondere auf die so häufige Anwesenheit dieses Metalls und auch des Antimons und Zinns im Eisen aufmerksam gemacht*). Diese Thatsache wäre vielleicht vergessen worden, wenn nicht Hr. Prof. Walchner in Karlsruhe vor Kurzem ebenfalls unsere Aufmerksamkeit auf die allgemeine Verbreitung des Arseniks und auch des Kupfers auf unserer Erde gerichtet hätte, indem nach seinen Versuchen diese beiden Metalle die auf unserer Erdoberfläche so sehr verbreiteten Eisenerze stets und überall begleiten**). Walchner fand zunächst Arsenik und Kupfer in sehr kleiner Menge in jedem Eisenerze, das Meteoreisen nicht ausgenommen***), und in manchen Erzen sogar in einem solchen Verhältnisse, dass sie dann zur Erzeugung eines guten Eisens entweder gar nicht oder nur unter Beobachtung eines besonderen, die Abscheidung der fremden Metalle bewirkenden Verfahrens angewendet werden können.

Als er beobachtet hatte, dass namentlich *Braun-* und *Spatheisensteine*, sodann die sogenannten *Linsenerze* und die *Bohnerze* der Juraformation, die man als frühere Ablagerungen aus Quellen betrachten kann, Arsenik und Kupfer enthalten, untersuchte er ferner *Sumpferz* und *Raseneisenstein* als neuere, noch fortwährend unter unseren Augen entstehende Absätze von Eisenoxydhydrat, und auch diese jüngsten Eisenerzgebilde zeigten einen Gehalt an jenen Metallen.

Nichts lag nun näher, als diese Metalle auch in den Absätzen der Stahlquellen gegenwärtiger Zeit, in den Ochern der jetzt noch fliessenden eisenhaltigen Mineralwässer zu vermuthen, und zwar wurden sie zunächst aufgesucht in den ocherigen Absätzen der

---

*) *The Lond. and Edinb. phil. Mag. Supplem., July* 1840, *p.* 570; auch in d. Journ. XXI, S. 129.

**) Walchner hat seine Entdeckung zuerst der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Bremen in der ersten allgemeinen Sitzung am 18. Sept. 1844 mitgetheilt. S. den amtlichen Bericht über diese Versammlung S. 58. Aber erst zwei Jahre später, nachdem davon die französische Academie *(Compt. rend.* 1846. *XXXIII*, *p.* 612*)* Kenntniss erhalten und das von Walchner erhaltene Resultat von französischen Chemikern bestätigt war, sind die Deutschen auf diesen Gegenstand aufmerksamer geworden.

***) Im Peridot des Pallas'schen Meteoreisens hat schon im Jahre 1840 Hr. Rumler in Wien arsenige Säure entdeckt (Poggend. Ann. XLIX, S. 591).

Eisensäuerlinge des Schwarzwaldes, von *Griesbach*, *Rippoltsau*, *Rothenfels* und *Steinach*, von *Canstadt*, ausserdem in den Ochern der Thermen von *Wiesbaden* und in jenen der Säuerlinge von *Schwalbach*, *Ems*, *Pyrmont*, *Lamscheid* am Hundsrücken und des *Brohlthales* bei Andernach. In allen diesen Ochern konnte Walchner Arsenik und Kupfer und in jenen von Wiesbaden auch noch Antimon finden. Selbst eisenschüssige Ackererde, Thon und Mergel zeigten sich nicht frei von Arsenik und Kupfer.

Arsenik und noch andere Metalle ausser Eisen und Mangan sind zwar schon früher in einigen Mineralwässern aufgefunden worden; namentlich hat Tripier in der Quelle von *Hamam-mes Kutin* (verfluchte Bäder) in Algier Arsenik entdeckt, ein Resultat, zu welchem später auch Chevallier und Henry gelangten. Berzelius erkannte bei der Analyse der Saidschützer Quellen, dass darin eine Spur von Zinn- und Kupferoxyd aufgelöst sei, die er den Olivinen des dortigen vulcanischen Bodens zuschreibt, und J. Baur fand in einem Mineralwasser bei Schlüpfheim im Canton Luzern eine nicht unbeträchtliche Menge von Antimonoxyd*). Allein diese Fälle standen zu vereinzelt da, als dass sie auf den Gedanken einer allgemeineren Verbreitung solcher Metalle in den Mineralwässern hätten führen können. Erst durch Walchner's Entdeckung sind die Chemiker auf dieses häufige Vorkommen aufmerksam gemacht und theils zur Prüfung der Angaben Walchner's, theils zu neuen Versuchen über diesen Gegenstand angeregt worden. Solche Versuche haben seitdem Figuier, Will, Flandin, Chatin und Chevallier angestellt**); der Erstere am Rückstand der Verdampfung des Wassers aus dem Kochbrunnen von Wiesbaden, um darin die Anwesenheit des Arseniks zu bestätigen, was ihm auch leicht gelungen ist; der Zweite

*) Tripier, *Compt. rend. IX*, *p.* 599; auch Poggend. Ann. Ergänzungsband 1842, S. 376. — Chevallier u. Henry, *Journ. de Chim. méd.* 2. *Sér. XI*, *p.* 413. — Berzelius, *Compt. rend.* 2. *sem.* 1839, *p.* 164; auch Ann. d. Pharm. XXXI, S. 240. — Baur, Jahrb. f. prakt. Pharm. X, S. 3.

**) Figuier, *Journ. de Pharm. et de Chim. X*, *p.* 401. — Will, Ann. der Chem. u. Pharm. LXI, S. 192. — Flandin, *Compt. rend. XXIII*, *p.* 634. — Chatin, *Journ. de Chim. méd.* 1847, *Janvier p.* 1. — Chevallier, *Journ. de Chim. méd.* 1847, *Janvier p.* 1.

am Wasser der drei Quellen zu Rippoltsau, worin nicht nur wieder Arsenik und Kupfer, sondern auch noch Blei, Zinn und Antimon entdeckt werden konnten; ferner an den ocherigen Absätzen von Wiesbaden, Soden und Homburg, welche namentlich arsenik- und zinnhaltig gefunden wurden. Flandin und Chatin haben hingegen Arsenik und Kupfer im Wasser von Passy zu wiederholten Malen vergeblich gesucht, welche Metalle aber nach Chatin's Beobachtungen im ocherigen Absatze einer Eisenquelle im Parke zu Versailles vorhanden sind. Nach Chevallier's Versuchen enthält der Ocher aus den Quellen von Forges nicht die geringste Spur Arseniks, aber Spuren von Kupfer.

Ich meinerseits habe geglaubt, dass es nicht unwichtig sei, auch baierische Heilquellen oder deren ocherige Absätze auf Arsenik, Kupfer und andere Metalle untersuchen zu lassen. Herr Dr. Keller aus Würzburg hat auf meine Veranlassung und unter meinen Augen diese Untersuchung im chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der k. Universität begonnen und hierzu zunächst den ocherigen Schlamm des Rakoczy's und Pandurs von Kissingen, jenen des Stahlbrunnens von Brückenau und der eisenhaltigen Quelle von Kellberg nächst Passau, welche von zuverlässigen Personen gesammelt und eingesendet worden waren, gewählt. Die Ocher aus dem Rakoczy und aus dem Pandur wurden zusammengemengt überschickt.

Aus den bisherigen Versuchen ergiebt sich folgendes Resultat:

1) Der bräunlich-gelbe, ocherige Absatz aus den Quellen *Rakoczy* und *Pandur* zu Kissingen enthält nur eine zweifelhafte Spur von *Kupfer*, hingegen so viel *Arsenik*, dass dieses Metall darin sehr leicht und sicher entdeckt und daraus dargestellt werden kann.
2) Im schön röthlich-braunen Ocher aus dem Wasser der Eisenquelle in Brückenau ist nur eine Spur *Arseniks*, aber eine ziemliche Menge *Kupfers* vorhanden.
3) In den Ochern von Kissingen und Brückenau konnte auch *Zinn* entdeckt werden.
4) Eine vorläufige Untersuchung des braungelben Ochers aus dem eisenhaltigen Wasser von Kellberg führte in Betreff eines Arsenik- und Kupfergehaltes zu keinem entscheidenden Resultat; jedenfalls ist die Menge dieser Metalle, wenn sie

darin wirklich vorhanden sein sollten, so ausserordentlich gering, dass sie sich nicht leicht mit Bestimmtheit werden nachweisen lassen.

Ich will noch kurz der Methode erwähnen, nach welcher diese Untersuchung gemacht worden ist. Die Ocher wurden in Salzsäure aufgelöst und in die filtrirte Auflösung gehörig lange Schwefelwasserstoff geleitet. Der erhaltene Schwefelniederschlag wurde, nachdem er auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen war, zuerst mit Salpetersäure ausgekocht, die salpetersaure Flüssigkeit bis auf ein sehr geringes Volumen eingedampft und dieser Rückstand wieder mit etwas Wasser vermischt, welche Flüssigkeit man in zwei Theile theilte, wovon man den einen zur Entdeckung des Arseniks im Marsh'schen Apparat weiter behandelte und den andern zur Auffindung des Kupfers benutzte. Diese gelingt, wenn in einer Flüssigkeit nur Spuren von Kupfer vorhanden sind, am besten mittelst einer kleinen, aus Platin und Zink construirten galvanischen Kette, wozu man sehr zweckmässig einen kleinen blanken Platintiegel benutzen kann. Bringt man in diesen die mit Salzsäure schwach angesäuerte, auf Kupfer zu untersuchende Flüssigkeit und berührt innerhalb der Flüssigkeit das Platin an einer Stelle mit einem Zinkstreifen, so schlägt sich das Kupfer bald auf dem Platin nieder und bildet auf der Oberfläche desselben einen kupferrothen Ueberzug, der dann wieder in Salpetersäure aufgelöst und zur weiteren Untersuchung benutzt werden kann.

Der mit Salpetersäure ausgekochte Schwefelniederschlag aus den Auflösungen des Kissinger und Brückenauer Ochers enthielt noch Zinn, welches daraus durch Auskochen mit Königswasser und noch besser durch Verpuffung des Niederschlages mit Salpeter, Auflösung der verpufften Masse in salzsaurem Wasser etc. entdeckt werden konnte, indem in der sauren Auflösung Schwefelwasserstoff noch einen Niederschlag hervorbrachte, welcher vor dem Löthrohre auf Kohle mit Cyankalium und Soda zusammengeschmolzen ein *Zinnkorn* gab.

Zur Entdeckung des Arseniks im Kissinger Ocher ist es nicht einmal nothwendig, das obige Verfahren zu befolgen, sondern man braucht den Ocher nur in Salzsäure aufzulösen und diese Auflösung unmittelbar dem Marsh'schen Apparat zu übergeben, um die deutlichsten Anzeigen von der Gegenwart des Arseniks zu

erhalten. Schon aus zwei Grammen dieses Ochers konnte auf solche Weise in sehr kurzer Zeit ein starker, arsenikalischer Ring erhalten werden, der bei näherer Prüfung sich frei von Antimon zeigte.

Es sind noch keine Versuche zur Beantwortung der Frage angestellt worden, in welcher Weise das in den ocherigen Absätzen vorhandene Arsenik in den Wässern selbst vorhanden sei, ob wirklich aufgelöst, oder als eine unauflösliche, in Wasser nur fein zertheilt schwebende Verbindung? Was die Menge des in einer bestimmten Quantität Wassers vorhandenen Arseniks betrifft, so habe ich selbst hierüber noch keine Bestimmung gemacht, wohl aber haben Tripier, Will, Figuier und Chatin bereits sich bemüht, die Quantität des Arseniks in einigen Wässern auszumitteln. Tripier hat in 10,000,000 Theilen des Wassers von Hamam-mes Kutin nur 5 Theile Arsenik (= 6,6 arsenige Säure) gefunden. Nach Will's Bestimmungen beträgt in 10,000,000 Theilen Wassers der Quellen von Rippoltsau die Quantität Arseniks, als arsenige Säure berechnet, auch nur 4—9 Th., nämlich 4 in der Wenzelquelle, 6 in der Josephsquelle und 9 Th. in der Leopoldsquelle, also in 1302 badischen Pfunden nahezu 4—9 Gran, welche Menge in 866 Flaschen versendet wird, so dass, um ein Gran arseniger Säure zu bekommen, 96—216½ solche Flaschen voll von diesem Wasser getrunken werden müssten. Nach Figuier's Analyse sind in 100 Lit. Wasser aus dem Kochbrunnen von Wiesbaden 0,045 Grm. arseniger Säure, oder in 10,000,000 Th. 4½ Th. enthalten; nach Chatin endlich berechnen sich auf 10,000,000 Th. Wassers der Eisenquelle von Versailles gar nur 0,12 Th. Arsenik. Aus diesen Bestimmungen kann also geschlossen werden, dass das Arsenik, so leicht auch seine Auffindung in den ocherigen Absätzen ist, in den Wässern selbst nur in so höchst geringer Menge vorkommt, dass dadurch jede Furcht vor einer etwa deshalb schädlichen Wirkung eines Wassers beseitigt werden muss, während es andrerseits nicht unwahrscheinlich ist, dass eine so kleine Quantität Arseniks und der anderen Metalle an der wohlthätigen heilkräftigen Wirkung der sie enthaltenden Mineralwässer einen Antheil haben könne.

CII.

Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol.

Von

R. Wagner.

Da es nicht selten von Interesse ist, genauer die Mengen von Chlornatrium zu kennen, welche Alkohol bei verschiedenen Temperaturen auflöst, und es an bestimmten Angaben darüber in den Lehrbüchern fehlt, so habe ich einige Versuche über die Löslichkeit von reinem Chlornatrium in Alkohol von 75 und 95,5 Gewichtsprocenten ausgeführt, deren Resultate in Folgendem enthalten sind:

Alkohol	von	75	Gewichtsproc.	löste	bei	+ 14° C.	: 0,661	p. C.	Chlornatr.
„	„	75	„	„	„	+ 15,25° C.	: 0,700	„	„
„	„	75	„	„	„	+ 38,0° C.	: 0,736	„	„
„	„	75	„	„	„	+ 71,5° C.	: 1,033	„	„
„	„	95,5	„	„	„	+ 15° C.	: 0,174	„	„
„	„	95,5	„	„	„	+ 77,25° C.	: 0,171	„	„

Literatur.

Beschreibung eines neuen für das Königreich Sachsen patentirten Verfahrens zur sicheren Löschung jedes in mehr oder weniger geschlossenen Räumen ausgebrochenen Feuers. Von H. G. Kühn, Commissionsrath, Inspector der K. S. Porcellanmanufactur zu Meissen, des K. S. C.-V.-O. R. Meissen, Druck von C. E. Klinkicht und Sohn. 1847.

CIII.

Neue Anwendung der Elektrochemie zur Zersetzung von Mineralsubstanzen, besonders von Silbererzen.

Von

Becquerel.

(Compt. rend. XXII, Nro. 20. p. 781 *).)

Die Geologen, welche bisher versucht haben, einige Zersetzungen der Gesteine durch elektrische Thätigkeiten zu erklären, haben die Methode a priori angewendet, welche darin besteht, eine Theorie aufzustellen, ohne durch das Experiment zu prüfen, ob die Annahmen auch richtig waren. Ich habe den entgegengesetzten Weg eingeschlagen; ich habe Thatsachen aufgesucht und ihre unmittelbaren Folgerungen daraus abgeleitet, indem ich zeigte, dass die Natur unter ähnlichen Umständen auf dieselbe Weise wirken müsse.

Wir wissen, dass im Allgemeinen die elektrischen Ströme ihre chemischen Wirkungen nur dann auf die Elemente eines Körpers äussern, wenn dieser sich im Zustande der Flüssigkeit, der wässerigen oder der feurigen, befindet, einem Zustande, der besonders für seine Zerlegung oder vielmehr für die Ueberführung eines Moleculs zum andern geeignet ist.

Davy hat jedoch gezeigt, dass, wenn man auf elektrochemischem Wege Wasser zersetzt, enthalten in einem nichtmetallischen Gefässe, indem man zwei Platinplatten anwendet, auch die Substanz des Gefässes zugleich mit dem Wasser zerlegt wird. So findet man, bei Anwendung von Glasgefässen, am posi-

---

*) Auf gegenwärtige Abhandlung ist schon früher von Becquerel hingewiesen worden bei Gelegenheit der Mittheilung *über die Zersetzung der Kali- und Natronsalze durch gleichzeitige Einwirkung des Wassers und der Luft.* (Dies. Journ. XXXVIII, 309.)

D. Red.

tiven Pole Chlorwasserstoffsäure, am negativen Pole Natron, welche beide aus dem zu der Darstellung des Glases benutzten Kochsalze hervorgehen; diess kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass eine elektrochemische Reaction bei der Berührung fester und flüssiger Stoffe eintritt. Bei der Berührung dieser Körper findet eine Molecülär-Attraction statt, welche eine Auflösung zur Folge haben würde, wenn die Kraft des Zusammenhangs nicht existirte. Möglich jedoch, dass das Glas oder einige seiner Bestandtheile nicht so unlöslich ist, als man annimmt, oder vielmehr die Chemie mit ihren feinsten Hülfsmitteln anzeigt; denn wenn diese Hülfsmittel unzureichend sind, so kann die Elektricität sie ergänzen durch ihre Schnelligkeit und ununterbrochene Wirkung. Nehmen wir nämlich an, dass das Wasser bei Berührung des Glases eine ausserordentlich kleine Menge des Salzes oder eines jeden andern seiner Bestandtheile auflöse, so wird dieselbe durch den elektrischen Strom augenblicklich zerlegt werden, um durch eine neue Menge ersetzt zu werden, die wiederum zerlegt wird, und so fort, so dass nach einigen Augenblicken die ausgeströmte Elektricität, deren Menge ganz ausserordentlich gross ist, namhafte chemische Wirkungen hervorgebracht haben wird, welche die Summe von unendlich vielen, sehr schwachen und unmerkbaren chemischen Wirkungen sind. Wenn man die Auflöslichkeit eines der Bestandtheile des Glases im Wasser nicht annimmt, jedoch immer innerhalb sehr enger Grenzen, so muss doch nothwendiger Weise die Molecülär-Attraction, welche sich zwischen festen und flüssigen Körpern einstellt, die Kraft der Molecüläraggregation der Glasoberflächen so sehr verändern, dass diese Molecüle die Fähigkeit erlangen, der Wirkung des elektrischen Stromes zu gehorchen. Diese Betrachtungen, welche den Basalt, den Marmor und andere wie das Glas angewendete Substanzen eben so betreffen, waren unerlässlich, um das Folgende verstehen zu können.

In eine Röhre, welche an dem einen Ende durch einen mit Salzwasser befeuchteten Thonpfropfen auf 3 Centimeter Länge verschlossen war, wurde eine gesättigte Kochsalzlösung gebracht und die Röhre mit diesem verschlossenen Ende in ein mit Salzlösung gefülltes Glas gesteckt, in welches man ein Stück einer Zinkplatte legte. In die Röhre brachte ich ein Stück Silbererz, welches mit Chlorsilber überzogen und mit Silberdraht umwunden war, der wieder mit der Zinkplatte in Verbindung gesetzt war, um den

Strom zu schliessen. Die Oxydation des Zinks rief einen Strom hervor, der kräftig genug war, um oberflächlich das Silberchlorür zu zerlegen. Das Chlor entwich und verband sich mit dem durch Zersetzung des Kochsalzes freigewordenen Natrium, das Silber blieb zurück. Das Silber hatte zum Theil seinen Zusammenhang verloren; der Strom war zu kräftig, als dass das Metall sich hätte regelmässig anordnen können.

In einen andern, ähnlich construirten Apparat, nur dass anstatt der Glasröhre ein Trichter angewendet wurde, dessen mit Thon verstopfte Spitze in das Gefäss tauchte, wurde ein viel grösseres Stück Silbererz gelegt, auf dessen Oberfläche das Chlorsilber ungleich vertheilt war. Die Zersetzung des Chlorsilbers fand auf dieselbe Weise statt, aber das reducirte Metall war gedreht und verästelt, als wenn es mit Gewalt in die Löcher eines Zieheisens gepresst worden wäre.

In einen dritten Apparat, bei dem der Trichter mit einer tubulirten Glocke vertauscht war, wurde ein grosses Stück Kalkspath gebracht, hin und wieder mit Chlorsilber bedeckt und in den Spalten gleichfalls damit überzogen. Die Reduction des Silbers geschah nicht allein auf der Oberfläche, sondern auch in den Spalten, wo sich das Silber in Gestalt von Zähnchen aussonderte; das Metall war von Kupfer begleitet, welches sich aus einem das Silbererz begleitenden Kupfererze abschied.

Die Salzlösung wurde in der Röhre oder dem Trichter durch Wasser ersetzt, welches keine auflösende Kraft auf das Chlorsilber ausübt. Die Zersetzung des letztern ging ebenfalls vor sich, nur viel langsamer. Das Silber behielt dabei die Gestalt des Chlorsilbers bei; die Theilchen hatten einen solchen Zusammenhang, dass die Masse nur schwer zerschnitten werden konnte; die blossgelegten Oberflächen besassen Metallglanz.

Wurde, um die chemische Zersetzung zu verlangsamen, eine verdünnte Chlornatriumlösung angewendet, so war der Zusammenhang des Silbers noch stärker; hätte man nur Wasser angewendet, so würde die Zerlegung noch langsamer vor sich gegangen sein, der Zusammenhang jedoch noch stärker, so dass man das Silber wahrscheinlich mit dem Hammer hätte bearbeiten können. Dieser Versuch würde jedoch sehr viel Zeit erfordert haben, während er bei Anwendung einer verdünnten Kochsalzlösung nur einige Wochen dauerte.

Es ist diess eine vollkommene Cementation, mit Hülfe der Elektricität bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt.

Endlich wünschte ich zu erfahren, was geschehen würde, wenn ich mit einem Cylinder von Chlorsilber, in einer Glasröhre von einigen Millimetern Durchmesser geschmolzen, arbeiten würde. Auch hier trat die völlige Cementation ein. Diese elektrochemische Cementation ist ganz analog der, welche d'Arcet vor einigen Jahren in der Münze beobachtete, unter Umständen, die sehr ähnlich waren, über welche er sich jedoch keine vollständige Rechenschaft geben konnte. Eine Stahlstange lag in einem Schranke nahe neben einer Flasche, mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd gefüllt. Diese hatte einen Riss und die Flüssigkeit sickerte langsam hindurch und kam mit der Eisenstange in Berührung. Sie wirkte nun in Folge einer langsamen volta'schen Reaction auf dieselbe ein, und nach mehreren Jahren fand man an der Stelle des Stahlstabes einen hämmerbaren Silberstab. D'Arcet, welcher mir diese Thatsache mittheilte, hat dieses Stück lange Zeit als Curiosität aufbewahrt. Es war hier eine elektrochemische Cementation, ganz wie oben, herbeigeführt durch die Berührung des Stahls und des Silbers. Die Auflösung des schwefelsauren Silberoxyds musste die Poren des auf dem Eisen oberflächlich abgelagerten Silbers durchdringen, um auf die inneren Theile des Stahls einzuwirken, während das Eisen durch eine Wirkung im entgegengesetzten Sinne fortgeführt wurde; die Wirkung ist ganz analog der, welche man bei der Cementation des Eisens bei seiner Umwandlung in Stahl wahrnimmt *).

Die bei den vorher angeführten Versuchen gefundenen Erscheinungen lassen sich auf gleiche Weise erklären. Der Strom, welcher aus der Einwirkung der mehr oder minder gesättigten Kochsalzlösung auf das Zink entsteht, bewirkt die Zerlegung des Kochsalzes und führt Natron und Wasserstoff oder vielmehr Natrium zu dem Chlorsilber, welches, obwohl als schlechter Leiter und unlöslich in Wasser und verdünnter Kochsalzlösung, doch nicht als völlig nichtleitend und im Contact als absolut unlöslich betrachtet werden darf. Im *Status nascens* wirkt das Natrium auf das Chlor des Chlorsilbers der Oberfläche des Stücks ein; es bildet sich Chlornatrium, an der-

*) Vergl. Marchand, dies. Journ. Bd. XXVI, S. 480.

selben Stelle scheidet sich Silber aus. Das Natrium, welches fortfährt hinzugeführt zu werden, durchdringt die Zwischenräume der ersten Lage, um das Chlor der darüber liegenden Partien aufzunehmen; vielleicht verlässt das Chlor die Molecüle, mit denen es verbunden ist, um mit denen sich zu verbinden, welche ihm nahe gelegen sind, und so fortschreitend gelangt es an die Oberfläche, wo es sich endlich mit dem Natrium vereinigt. Ich wiederhole es, eine Erscheinung, welche der Cementation des Eisens analog ist.

Da die Gegenwart des Natrons im Entstehungsmomente einen bedeutenden Einfluss auf die Erscheinung ausüben musste, in Folge der starken Verwandtschaft des Natriums zu dem Chlor, so musste ich den Versuch mit gewöhnlichem Wasser anstellen und zwar sowohl in dem Becher, als auch in einer Röhre, indem ein accessorisches volta'sches Paar angewendet wurde. Die Reaction ging ganz ähnlich von Statten, nur bedeutend langsamer. Statt des Chlornatriums bildete sich Chlorwasserstoffsäure.

Diese Reductionserscheinungen, bei Substanzen, welche als unlöslich anzusehen sind, beschränken sich keineswegs auf das Chlorsilber, sie treten bei mehreren natürlichen Verbindungen dieses Metalls ganz ähnlich auf, z. B. bei dem Schwefelsilber, dem Schwefelantimon- und Schwefelarsenik-Silber.

Bei dem Schwefelsilber tritt die Reaction sehr lebhaft ein; das Silber wird in den metallischen Zustand übergeführt; es erfordert jedoch eine sehr langsame Einwirkung und eine fortwährende Erneuerung der Flüssigkeiten, damit die Molecüle sich vereinigen, indem das Schwefelnatrium, welches bei der Reaction gebildet wird, das Silber wieder zu schwefeln strebt.

Bei dem Schwefelantimonsilber (Sprödglaserz und dunkles Rothgiltigerz) werden Silber und Antimon hergestellt; beide Metalle krystallisiren in kleinen Knollen; der Versuch wurde mit einem nussgrossen Stück und mit 30 Grm. des Mineralpulvers gemacht.

Bei dem Schwefelarseniksilber (lichtes Rothgiltigerz) scheiden sich nicht allein Silber und Arsenik aus, sondern es setzt sich auf dem Silberdraht noch gelbes Schwefelarsenik ab.

Vereinigt man eine Anzahl von Apparaten auf volta'sche Weise, um die elektrochemische Wirkung zu erhöhen, so hat man eine Säule mit constantem Strom.

Auch zusammengesetztere Mineralien, als die vorhergehenden, z. B. Fahlerz und complicirtere Schwefelmetalle, Mengungen der Sulfüre des Zinks, des Kupfers, des Bleies und Silbers, welche die Basen der Erze von San-Clemente und Fresnillo ausmachen, erleiden eine ähnliche, obwohl langsamere Zersetzung.

Das Erz von Guanaxuato ist sehr pyrithaltig; es widersteht nicht der Einwirkung des Stroms; das Kupfer und das Silber erscheinen beide auf dem Draht niedergeschlagen.

Auch der silberführende und silberfreie Bleiglanz wird durch den Strom zerlegt; das Blei scheidet sich als feines Pulver aus, das sich alsbald wieder schwefelt, durch die Gegenwart des Schwefelnatriums.

Es ist gezeigt worden, dass bei der elektrochemischen Zersetzung des Chlorsilbers in Masse das Gas des Chlors die Molecülärzwischenräume durchdringt, welche also eine hinreichende Ausdehnung haben müssen, um die Elementartheile der Körper hindurchgehen zu lassen. Diese Eigenschaft ist gleichfalls durch die Versuche von Fusinieri nachgewiesen worden, welcher gezeigt hat, dass, wenn man eine elektrische Batterie zwischen einer Kugel von Gold und einem andern Metalle entladet, Theile des letztern nicht allein auf die gegenüberstehende Fläche des Goldes übertragen werden, sondern selbst auf die abgewandte Seite, so dass Theile des Metalls durch die Goldkugel hindurchgeführt werden. Die oben angeführten Thatsachen zeigen, dass die Elementartheile der Körper unter dem Einfluss starker oder schwacher elektrischer Ströme die Fähigkeit erlangen, metallische Massen zu durchdringen. Auf der Oberfläche der Erde existirt nicht das Zink oder das Eisen im metallischen Zustande, so dass es durch seine Oxydation elektrische Ströme hervorrufen könnte, die auf chemische Weise einwirken würden; wenn wir demnach in gewissen natürlichen Erscheinungen eine elektrische Ursache annehmen, so müssen wir nach geeigneten, weit verbreiteten Stoffen suchen, deren Einfluss unter der Einwirkung des Wassers und der Luft ähnliche elektrische Erscheinungen hervorruft, wie die sind, welche man durch das Zink erhält. Unter den Stoffen, welche hier in Betracht kommen, wähle ich den Pyrit, das Einfachschwefeleisen, welches sich nach und nach durch Luft und Wasser in schwefelsaures Eisenoxydul umsetzt.

Um zu zeigen, dass die Berührung des Pyrits mit einer an

der Luft unveränderlichen Substanz fähig ist, ähnliche elektrochemische Wirkungen hervorzubringen wie die beschriebene, brachte ich in einen Becher eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und ein Platinblech oder ein Stück ausgeglühten Coak oder Anthracit; in die Lösung tauchte der mit Thon angefüllte Schnabel eines Trichters, welcher eine sehr verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron oder Chlornatrium enthielt; darin befand sich ein Stück Pyrit, mit dem Platinblech oder der Kohle durch einen Platindraht in Verbindung gesetzt. Die langsame Zerlegung des Pyrits reicht hin, um einen Strom zu erzeugen, der die Zerlegung des schwefelsauren Kupferoxyds hervorbringt.

Eine ähnliche Wirkung erhält man, wenn man ein Stück Pyrit mit einem Stück Coak oder einer anderen leitenden, unveränderlichen Substanz in Berührung setzt und den Pyrit in schwaches Salzwasser taucht, die andere Substanz in schwefelsaure Kupferoxydlösung und beide Flüssigkeiten durch einen feuchten Thonpfropfen trennt, in welchen Pyrit und die zweite Substanz eingedrückt und davon umgeben sind.

Eine solche Anordnung muss in der Natur oft vorkommen. — Es wurden mehrere Apparate construirt, um zerstossene Silbererze mit quarziger Gangart zu zersetzen; zu gleicher Zeit, als die Silberverbindung durch den Strom eine Zerlegung erlitt, schied sich gallertartige Kieselsäure aus; diess geschah in einigen Wochen. Dehnt man diese auf Jahre, auf Jahrhunderte aus, und denkt man sich eine viel langsamere und schwächere Wirkung, so würde man Krystalle von Kieselsäure entstehen sehen. — Anstatt der festen Substanzen kann man Flüssigkeiten anwenden, welche durch Thon oder andere poröse Stoffe getrennt sind und gemeinschaftlich einen festen, die Elektricität leitenden Körper berühren. — Die chemischen Wirkungen, welche daraus hervorgehen, werden sich nach der Stärke des Stroms richten, mit der Bedingung jedesmal, dass die durch die schwächsten Verwandtschaften vereinigten Elemente diejenigen sein werden, welche zuerst die Wirkung des Stroms erleiden, abgesehen von der Einwirkung der chemischen Masse.

In den oberen Theilen gewisser silberführender Gänge findet sich ein Mineral, *Pacos* genannt, welches sich in thonig-kalkigen oder auch zuweilen in quarzigen abgelagert hat; es besitzt eine

braune Farbe und enthält metallisches oder Chlorsilber *). Dieses Mineral trägt deutlich die Spuren wesentlicher Veränderungen an sich. Bei einigen Proben bildet das Silber Zweige und krystallinische Knollen, welche wenig Zusammenhang haben; sie sind dem auf elektrochemischen Wege erhaltenen so ähnlich, dass man an ihrem gleichen Ursprung gar nicht zweifeln kann. Ganz dasselbe ist der Fall bei den Silberblättchen, welche vor einigen Jahren in Amerika im Thon entdeckt wurden und welchen zersetzte Felsstücken anhingen. Pyrit, Wasser, mit oder ohne Kochsalz, Schwefel oder Chlorsilber waren die Elemente zu dieser Zersetzung.

In den Kupferminen von Chili findet man kohlensaures Kupferoxyd, Kupferoxydul und metallisches Kupfer beisammen. Mit dem warzenförmigen kohlensauren Kupferoxyd desselben Fundorts und einer langsamen chemischen Wirkung erhält man dieselben Producte.

Es ergiebt sich also, dass in der Natur die Elektricität wirken kann als chemische Kraft:

1) Indem sie die zusammengesetztesten Silbererze ohne Vorbereitung zerlegt;

2) als elektrochemische Cementation, welche zeigt, dass die Elementartheile der Körper, durch den Strom fortgeführt, unter gewissen Umständen durch die festen Stoffe hindurchgehen können;

3) um einen elektrochemischen Apparat in der Erde hervorzubringen, zu welchem die Berührung des an der Luft zersetzten Pyrits mit irgend einem Leiter und Wasser genügt.

---

*) Nach Klaproth's Analyse 14,0 Silber; 71,0 Eisenoxyd; 3,5 Kieselsäure; 8,5 Wasser; 1,0 Sand etc. D. Red.

CIV.
Untersuchungen über das Ilmenium.

Von

R. Hermann.

(Zweite Fortsetzung.)

In einer frühern Abhandlung habe ich das Ilmenium mit Titan, Tantal und Niobium, also mit den bis dahin bekannten Metallen verglichen, mit denen es allein verwechselt werden konnte. Seitdem ist eine Abhandlung von H. Rose über das *Pelopium* erschienen, einen Körper, der ebenfalls zur Gruppe der tantalähnlichen Metalle gehört. Rose hat bereits eine Parallele der Eigenschaften von Pelopium und Ilmenium gegeben, aus der ihre Verschiedenheit deutlich hervorgeht. Dessenungeachtet wollte sich Rose über die Selbstständigkeit des Ilmeniums nicht bestimmt aussprechen, da seine Eigenschaften noch zu wenig bekannt wären. Ich werde daher, so viel an mir liegt, die noch obwaltenden Zweifel über die Beziehungen zwischen Ilmenium und Pelopium zu heben suchen.

Nach Rose steht das Pelopium zwischen Niobium und Tantal wie Strontium zwischen Baryum und Calcium. Von dem Ilmenium kann man diess nicht sagen. Es bildet das eine Extrem in der Reihe der tantalähnlichen Stoffe, während das Tantal das andere bildet. Diess bezieht sich sowohl auf die Atomgewichte dieser Körper, als auch auf viele Eigenschaften ihrer Verbindungen.

Eine Auflösung von pelopsaurem Natron wird durch überschüssige Salzsäure zu einer opalisirenden Flüssigkeit gelöst. Die Pelopsäure verhält sich also in dieser Beziehung wie die Tantalsäure. Die Ilmensäure dagegen wird aus einer Auflösung von ilmensaurem Natron durch überschüssige Salzsäure fast vollständig niedergeschlagen, noch vollständiger als Niobsäure.

Nur wenn man Chlorilmenium mit starker Salzsäure zusammenbringt und erwärmt, kann man eine concentrirte Lösung von Ilmensäure in Salzsäure bewirken. Diese einmal hergestellte Lösung kann mit Wasser verdünnt werden, ohne dass Trübung erfolgt.

Zink in eine mit Wasser verdünnte Auflösung von Chlorilmenium in Salzsäure gebracht, färbt dieselbe *sogleich braun*. Nach der Sättigung der überschüssigen Säure durch das Zink scheiden sich braune Flocken von Ilmenoxyd ab, worauf die darüberstehende Flüssigkeit klar und farblos wird. Auch die sehr verdünnte Auflösung von Ilmensäure in Salzsäure, welche manchmal entsteht, wenn man eine Lösung von ilmensaurem Natron mit überschüssiger Salzsäure fällt und filtrirt, wird durch Zink noch deutlich braun gefärbt.

Wenn man zu einer Auflösung von pelopsaurem Alkali überschüssige Salzsäure setzt und also dadurch eine opalisirende Lösung erzeugt, so nimmt die Pelopsäure nach Rose keine blaue Farbe an; sie wird nur etwas minder weiss und erhält einen kleinen Stich in's Grauliche. Sie verhält sich also unter diesen Umständen, bis auf den kleinen Stich in's Grauliche, ganz wie Tantalsäure. Nach Zusatz von Schwefelsäure entsteht sogleich eine schön blaue Farbe. Diese wird nach einiger Zeit minder rein und schmuziger, *aber nicht braun*. Wird Pelopchlorid mit Schwefelsäure übergossen, so erhält man nach Zusatz von Wasser und Zink die blaue Farbe am schönsten. Sie erzeugt sich auch, wenn Pelopchlorid in Salzsäure gelöst und darauf Wasser und Zink zugesetzt wird. Unter diesen Umständen giebt die salzsaure Ilmensäure eine braune Lösung. Die gelöste Ilmensäure ist also die *einzige* tantalähnliche Substanz, welche, wenn überhaupt Färbung eintritt, durch das Zink nicht erst blau, sondern sogleich braun gefärbt wird.

Wenn man eine Auflösung von ilmensaurem Natron mit Galläpfeltinctur und Salzsäure versetzt, so entsteht, wenn die Lösung viel überschüssiges Natron enthielt, ein brauner Niederschlag. Wenn man dagegen eine Auflösung von krystallisirtem, einfach-ilmensaurem Natron anwandte, so entsteht ein heller gefärbter Niederschlag von einer Nüance, die in der Mitte steht zwischen Morgenroth (der Farbe des doppelt-chromsauren Kali's) und Braun. Die Pelopsäure giebt unter diesen Umständen nach Rose einen oraniengelben, also einen Niederschlag, dessen Farbe aus Orange und Gelb gemischt ist. Die Tantalsäure giebt einen lichtgelben, die Niobsäure einen dunkel oranienrothen.

Kaliumeisencyanür giebt mit ilmensaurem Natron und Salzsäure einen braunen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats. Mit tantalsaurem Natron entsteht ein schwefelgelber, mit

niobsaurem Natron nach Rose ein rother und mit pelopsaurem Natron ein bräunlich-rother Niederschlag.

Wenn man Ilmensäure in einem Strome von Wasserstoffgas glüht, so nimmt sie sogleich eine blaugraue Färbung an. Pelopsäure und Niobsäure werden unter diesen Umständen nach Rose schwarz. Tantalsäure verändert dabei ihre Farbe nicht.

Vor dem Löthrohre giebt die Ilmensäure mit Borax und Phosphorsalz sowohl in der äussern als innern Flamme farblose Gläser. Wenn man mehr Ilmensäure mit den Flüssen zusammenbringt, als sie auflösen können, so nimmt der ungelöste Theil in der innern Flamme eine graue Färbung an, eben so wie die Ilmensäure beim Glühen in Wasserstoffgas. Niobsäure giebt mit Phosphorsalz in der innern Flamme ein blaues, Pelopsäure ein braunes Glas.

100 Theile Ilmensäure treiben beim Glühen mit gleichen Theilen kohlensaurem Natron 27,10 — 29,05 Theile Kohlensäure aus. Pelopsäure treibt nach Rose eine von obigen Zahlen ganz verschiedene Menge aus. Hieraus folgt, dass auch das Aequivalent beider Säuren ganz verschieden sein dürfte.

Ilmensäure hat ein spec. Gewicht von 4,1 — 4,35. Auch dieses stimmt nach Rose nicht mit dem spec. Gew. der Pelopsäure überein.

Die Ilmensäure hat also ganz andere Eigenschaften als die Pelopsäure.

Wenn übrigens hiernach noch Zweifel über die Verschiedenheit beider Substanzen übrig bleiben sollten, so werden sie hoffentlich gänzlich zerstreut werden, sobald Rose's Arbeit über die quantitativen Verhältnisse der Verbindungen der Pelopsäure bekannt werden wird, da das Ilmenium noch ganz besonders durch sein in Vergleich mit den anderen tantalähnlichen Metallen so niedriges Atomgewicht charakterisirt wird.

Vorkommen und Darstellung der Ilmensäure.

Die Ilmensäure findet sich nicht allein im Ytteroilmenit, einem schon früher von mir beschriebenen Minerale, sondern bildet auch den Hauptbestandtheil des Pyrochlors von Miask.

Ganz reiner Ytteroilmenit enthält nur Ilmensäure und Titansäure als elektronegative Bestandtheile. Der Ytteroilmenit ist aber gewöhnlich so verwachsen mit Columbit, dass es unmöglich ist, sich

eine zur Bereitung grösserer Mengen von Ilmensäure ausreichende Menge reinen Minerals zu verschaffen. Man wird also, trotz des sorgfältigsten Aussuchens des Minerals, immer eine Säure bekommen, der Bestandtheile des Columbits, mithin Niobsäure und Pelopsäure, beigemengt sind. Eine solche Säure färbt das Phosphorsalz in der innern Flamme, je nachdem Niobsäure oder Pelopsäure darin vorwalten, bald blau, bald braun.

Zur Darstellung ganz reiner Ilmensäure aus Ytteroilmenit verfahre ich, wie folgt:

Das fein zerriebene Mineral wird mit seiner 6fachen Menge sauren schwefelsauren Kali's zum klaren Fluss gebracht und ausgegossen. Die erstarrte Masse wird fein zerrieben und mit warmem Wasser so lange ausgezogen, als sich etwas auflöst. Hierbei bleibt unreine schwefelsäurehaltige Ilmensäure auf dem Filter. Sollte eine vorläufige Probe zeigen, dass derselben Wolframsäure beigemischt sei, so digerirt man sie im noch feuchten Zustande mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium. Die wieder ausgewaschene Säure wird hierauf ausgepresst und noch feucht mit saurem schwefelsaurem Ammoniak eingedampft und in Fluss gebracht. Man muss hierbei eine solche Menge Ammoniaksalz anwenden, dass die Ilmensäure damit zum klaren Fluss kommt. Die geschmolzene Masse wird in kaltem Wasser aufgeweicht. Es entsteht hierbei eine trübe Flüssigkeit, aus der sich beim Erwärmen schwefelsäurehaltige Ilmensäure in durchscheinenden Flocken vollständig absetzt. Man wasche diesen Niederschlag aus, rühre ihn noch feucht mit Wasser zu einem dünnen Brei an, setze demselben Schwefelsäure zu und dampfe die saure Masse so weit ein, bis die überschüssige Schwefelsäure anfängt zu verdampfen. Den sauren Rückstand weiche man wieder mit wenig Wasser auf, bringe ihn auf ein Filter und lasse die saure Flüssigkeit gut abtropfen, worauf man den Rückstand mit nach und nach zugesetztem Wasser so lange auswäscht, als das ablaufende Wasser noch auf den Geschmack wirkt. Hierbei bleibt schwefelsäurehaltige Ilmensäure auf dem Filter, welche, wenn alle Operationen gut ausgeführt wurden, schon jetzt das Phosphorsalz nicht mehr färbt. Die färbenden Substanzen waren also durch das Umschmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak, hauptsächlich aber durch das Eindampfen mit concentrirter Schwefelsäure und Auswaschen vollständig ausgezogen worden. Sollte es sich aber bei der Probe zei-

gen, dass das Phosphorsalz noch gefärbt werde, so muss man das Umschmelzen mit schwefelsaurem Ammoniak und das Eindampfen mit Schwefelsäure wiederholen.

Die reine schwefelsaure Ilmensäure trockne man und verjage ihren Gehalt an Schwefelsäure durch starkes Glühen in der Esse, worauf reine Ilmensäure zurückbleibt.

Ganz auf dieselbe Weise kann man auch aus Pyrochlor von Miask reine Ilmensäure darstellen.

Zu nachstehenden Versuchen wurde Ilmensäure aus Ytteroilmenit verwendet.

Atomgewicht des Ilmeniums.

100 Th. Chlorilmenium wurden durch Wasser und Ammoniak zerlegt. Die abgeschiedene Ilmensäure wurde auf einem Filter gesammelt und geglüht. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure übersäuert und mit salpetersaurem Silber versetzt. Das niedergeschlagene Hornsilber wurde geschmolzen und gewogen. Man erhielt dabei, bei der Annahme, dass das Atom Silber 1349,66 und das Doppelatom Chlor 443,28 wiege, 53,00 p. C. Chlor und 58,87 p. C. Ilmensäure.

Hiernach beträgt das Atomgewicht des Ilmeniums, bei der Annahme, dass das Chlorilmenium 1 Atom Metall und 2 Doppelatome Chlor enthalte:

nach dem Chlor berechnet: 786,18;
nach der Ilmensäure berechnet: 790,70.

Krystallisirtes ilmensaures Natron wurde durch gelindes Glühen von seinem Krystallwasser befreit. Das fein zerriebene und abgewogene trockene Salz wurde durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zerlegt. Beim Lösen der Ammoniakverbindung in warmem Wasser blieb schwefelsäurehaltige Ilmensäure ungelöst, welche durch starkes Glühen in reine Ilmensäure umgewandelt wurde. 100 Theile trocknes ilmensaures Natron gaben:

Ilmensäure	71,607
Natron	28,393
	100,000.

Nimmt man das Atomgewicht des Natrons zu 389,729 an, so wiegt 1 At. Ilmensäure 982,90 und 1 At. Ilmenium 782,90. Man erhielt also als Atomgewicht des Ilmeniums die Zahlen 782,90; 786,18 und 790,70. Im Mittel also die Zahl 786,59.

Ilmenium.

Darstellung: Durch Glühen von Chlorilmenium-Ammoniak in einer Atmosphäre von Ammoniak.

Schwarze, poröse, matte Striche von dem Ansehen des Russes. Da, wo das Chlorilmenium-Ammoniak einer stärkeren Hitze ausgesetzt und dadurch erweicht worden war, namentlich an den Stellen, wo es die Wände der Glasröhre, in der die Zersetzung vorgenommen wurde, berührte, nimmt das Ilmenium eine festere Form an und erscheint dann in zusammenhängenden glänzenden Blättchen von dem Ansehen der durch Erhitzen von Zucker erhaltenen Kohle.

Unter dem Polirstahle nimmt das Ilmenium metallischen Glanz an, behält aber seine schwarze Farbe bei.

Das Ilmenium zersetzt das Wasser nicht.

Dasselbe kann sogar mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und wässeriger Flusssäure gekocht werden, ohne dass es sich oxydirt und auflöst. Eben so ist kochende Salpeter-Salzsäure ohne Wirkung. Dagegen oxydirt und löst sich das Ilmenium leicht in einem erwärmten Gemisch von Flusssäure und Salpetersäure.

Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich das Ilmenium und verglimmt zu weisser Ilmensäure.

Ilmenoxyd.

Wenn man Chlorilmenium in concentrirter Salzsäure löst und diese mit Wasser verdünnte Lösung der Einwirkung von Zink aussetzt, so färbt sie sich braun. Nachdem die freie Säure durch das Zink gesättigt wurde, schlagen sich braune Flocken nieder und die darüberstehende Flüssigkeit wird klar und farblos. Jene braunen Flocken halte ich für Ilmenoxyd. Der Einwirkung der Luft ausgesetzt, absorbiren sie Sauerstoff und werden dadurch bald wieder zu weisser Ilmensäure.

Ilmensaures Ilmenoxyd.

Ilmensäure, in Wasserstoffgas geglüht, verändert ihre Farbe augenblicklich und wird blaugrau. Hierbei erleidet sie eine nur sehr unbeträchtliche Gewichtsveränderung.

Eine ganz ähnliche Farbenveränderung erleidet auch Ilmensäurehydrat oder schwefelsaure Ilmensäure, wenn man sie, mit Salzsäure befeuchtet, der Wirkung von Zink aussetzt.

Ich halte diese blaugraue Substanz für eine Verbindung von Ilmensäure mit Ilmenoxyd mit sehr überwiegendem Gehalte von Ilmensäure. Sie ist vielleicht $\ddot{\text{I}}\text{l}\ \ddot{\text{I}}\text{l}_3$, welche Verbindung nur 1,98 p. C. Sauerstoff weniger enthalten würde als die Ilmensäure.

Ilmensäure.

Darstellung:

1) Durch Verbrennen von Ilmenium;
2) durch Glühen von Ilmensäurehydrat;
3) durch starkes Glühen von schwefelsaurer Ilmensäure in der Esse.

Die nach 1) und 2) dargestellte Ilmensäure bildet weisse Stücke mit erdigem Bruch. Dieselben haben nur einen geringen Zusammenhalt und zerfallen bei gelindem Druck oder beim Anfeuchten mit Wasser zu einem zarten Pulver. Die nach 2) dargestellte Ilmensäure bildet feste Stücke mit muscheligem Bruch. Letzterer ist, je nach der Art der Darstellung, theils auf dem Bruche glänzend, von Fettglanz, theils matt. Als feste Stücke mit glänzendem Bruche erhält man sie, wenn man das Hydrat langsam bei 14° R. über Schwefelsäure austrocknen lässt. Beim schnelleren Trocknen bei erhöhter Temperatur erhält man das Hydrat und die durch Glühen daraus erzeugte Ilmensäure in festen Stücken mit mattem Bruch.

Beim Erhitzen bis zum Glühen nimmt die Ilmensäure eine gelbe Farbe an, die beim Erkalten der Säure wieder verschwindet. Die Intensität dieser vorübergehenden Färbung ist verschieden und hängt von dem Aggregatzustande der Säure ab. Ilmensäure, welche Schwefelsäure oder Alkali enthält, wird beim Glühen intensiver gelb als ganz reine Säure.

Das spec. Gewicht der Ilmensäure ist ebenfalls von ihrem Aggregatzustande abhängig. Die durch Glühen von schwefelsaurer Ilmensäure dargestellte Säure mit geringem Zusammenhalt hatte ein specifisches Gewicht = 4,10.

Durch Glühen von Hydrat dargestellte Säure in festen Stücken mit mattem Bruch hatte ein spec. Gewicht = 4,20.

Durch Umschmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak und lange fortgesetztes Auswaschen von jeder Spur Alkali befreite und durch langsames Trocknen über Schwefelsäure und Glühen dar-

gestellte Säure, in festen Stücken mit glänzendem Bruch, hatte ein spec. Gewicht = 4,32.

Zusammensetzung der Ilmensäure.

100 Th. Chlorilmenium gaben 58,87 Ilmensäure und 53,00 Chlor. Sie enthielten also 47,00 Ilmenium, welche bei der Oxydation 11,87 Sauerstoff aufnahmen und 58,87 Ilmensäure bildeten. Hiernach bestehen 100 Th. Ilmensäure aus:

Ilmenium	79,84
Sauerstoff	20,16
	100,00.

Die Rechnung giebt:

		Berechnet.
1 Il	= 786,59	79,72
2 O	= 200,00	20,28
$\ddot{\text{Il}}$	= 986,59	100,00.

Ilmensäurehydrat.

Darstellung:

1) Durch Fällen einer Auflösung von ilmensaurem Alkali mit überschüssiger Salzsäure;
2) durch Zersetzen von Chlorilmenium durch Wasser;
3) durch lange fortgesetztes Waschen von schwefelsaurer Ilmensäure.

In allen diesen Fällen entsteht Ilmensäurehydrat, welches im frisch gefällten Zustande einen der Thonerde ähnlichen, aufgequollenen, durchscheinenden, farblosen Niederschlag bildet, der zu festen Stücken austrocknet. Das nach 1) dargestellte Hydrat enthält übrigens immer eine nicht unbeträchtliche Menge Alkali, das bei Analysen zu Irrthum Veranlassung geben kann.

Bei der geringen Affinität der Ilmensäure ist es nicht zu verwundern, dass dieselbe auch das Wasser nur sehr schwach bindet. Es ist mir daher auch nicht gelungen, in bestimmten Proportionen zusammengesetztes Ilmensäurehydrat darzustellen.

Durch Fällen von ilmensaurem Natron mit Salzsäure und Trocknen bei 80° Réaum. erhielt man ein Hydrat mit 24,23 p. C. Wasser.

Nach dem Trocknen desselben über Schwefelsäure bei 14° R. hielt dasselbe noch 21,78 p. C. Wasser zurück.

Längere Zeit hindurch über Schwefelsäure ausgetrocknetes Hydrat gab 16,20 p. C. Wasser.

Keine dieser Zahlen entspricht einer bestimmten Proportion.

Ilmenium und Schwefel.

Hydrothionsaures Ammoniak schlägt aus einer verdünnten Auflösung von Chlorilmenium in Salzsäure Ilmensäurehydrat nieder.

Ilmensäurehydrat nimmt bei der Digestion mit wasserstoffschwefligem Schwefel-Ammonium keinen Schwefel auf und wird dabei weder gelöst noch gefärbt.

Ilmenium mit Schwefel in einem kleinen Kolben zusammengeschmolzen, verbinden sich nicht. Der Schwefel verflüchtigt sich und das Ilmenium bleibt unverändert zurück.

Dagegen verbinden sich beide Körper, wenn man über erhitztes Ilmenium Schwefeldämpfe leitet.

Die beste Methode, Schwefelilmenium darzustellen, ist folgende:

Man bringe Ilmensäure in eine Porcellanröhre, verschliesse das eine Ende der Röhre mit einem gekrümmten, durch Wasser gesperrten Glasrohre, das andere Ende aber mit einer Schwefelalkohol enthaltenden kleinen Retorte und erhitze die Porcellanröhre durch Kohlenfeuer. Die ausstrahlende Wärme des letztern ist hinreichend, um den Schwefel-Kohlenstoff in Dampf zu verwandeln. Der Kohlenstoff dieses Dampfes reducirt die glühende Ilmensäure zu Ilmenium und dieses verbindet sich mit dem frei gewordenen Schwefel. Aus dem vorgeschlagenen Wasser entweichen Blasen von Kohlenoxydgas, ausserdem sammelt sich in demselben Schwefel und unzersetzter Schwefel-Kohlenstoff an, der viel freien Schwefel gelöst enthält. Die Operation ist beendet, sobald sich keine Gasblasen mehr entwickeln. Man entferne jetzt die unter Wasser tauchende Glasröhre, verschliesse an ihrer Stelle die Porcellanröhre mit einem Pfropfen und lasse dieselbe langsam erkalten.

Nach beendeter Operation findet man in der Porcellanröhre Schwefelilmenium in porösen, matten, graphitähnlichen Stücken von schwarzgrauer Farbe. Zwischen den Fingern zerrieben, färbt dasselbe ab und überzieht die Haut, ganz ähnlich dem Graphit, mit einer grauen, glänzenden Schicht.

Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich das Schwefelilmenium und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefelsäurehaltiger

Ilmensäure, die nach stärkerem Glühen reine Ilmensäure zurücklässt.

82,50 Th. Schwefelilmenium gaben 75,00 Th. Ilmensäure. Da diese 59,79 Th. Ilmenium enthalten, so bestehen 100 Th. Schwefelilmenium aus:

Ilmenium	72,473
Schwefel	27,527
	100,000.

Diese Zusammensetzung entspricht einer Verbindung von 2 At. Ilmenium und 3 At. Schwefel. Diese giebt nämlich:

		Berechnet.
2 Il =	1573,18	72,32
3 S =	602,12	27,68
$\overset{'''}{Il}$ =	2175,30	100,00.

Beim Glühen von Ilmensäure in Dämpfen von Schwefel-Kohlenstoff entsteht also nicht $\overset{''}{Il}$, sondern $\overset{'''}{Il}$. Die erstere Verbindung kann also bei dem Hitzgrade, welcher zur Reduction des Ilmeniums erforderlich ist, nicht bestehen. 2 At. $\overset{''}{Il}$ verlieren dabei 1 At. S und verwandeln sich zu $\overset{'''}{Il}$. Es ist diess um so auffallender, als diese Erscheinung weder bei den auf gleiche Weise dargestellten $\overset{''}{Ti}$ noch $\overset{''}{Ta}$ eintritt.

Schwefelsaure Ilmensäure.

Geglühte Ilmensäure löst sich nicht in concentrirter Schwefelsäure.

Ilmensäurehydrat mit concentrirter Schwefelsäure eingedampft, hinterlässt eine durchscheinende hornähnliche Masse, die nach Zusatz von Wasser aufschwillt und in wässerige Schwefelsäure und in unlösliche schwefelsaure Ilmensäure zerlegt wird. Beim Waschen wird die schwefelsaure Ilmensäure noch weiter zerlegt und ihre Schwefelsäure gegen Wasser ausgetauscht. Lange gewaschene schwefelsaure Ilmensäure, deren zuletzt abgelaufenes Waschwasser aber immer noch geringe Mengen Schwefelsäure enthielt, bestand, bei 40° R. getrocknet, aus:

Ilmensäure	77,63
Schwefelsäure	7,69
Wasser	14,68
	100,00.

Das Verhalten des Ilmensäurehydrats gegen concentrirte Schwefelsäure ist charakteristisch für dasselbe. Niobsäurehydrat wird beim Eindampfen mit concentrirter Schwefelsäure vollständig gelöst. Auch Tantalsäurehydrat löst sich dabei reichlich. Pelopsäurehydrat scheint in concentrirter Schwefelsäure noch löslicher zu sein als Tantalsäurehydrat. Auf dieses Verhalten der tantalähnlichen Substanzen gegen Schwefelsäure gründet sich die oben angegebene Methode der Reinigung der Ilmensäure und Trennung derselben von Niobsäure und Pelopsäure, welche letztere durch die Schwefelsäure ausgezogen werden, während die Ilmensäure ungelöst bleibt.

Schwefelsaures Ilmensäure-Kali.

Geglühte Ilmensäure schmilzt mit ihrer 6fachen Menge sauren schwefelsauren Kali's zu einer in der Hitze gelben und klaren, nach der Abkühlung farblosen und durchscheinenden Masse zusammen. Durch Wasser wird die Verbindung zerlegt in saures schwefelsaures Kali und in unlösliche schwefelsaure Ilmensäure. Letztere wird durch lange fortgesetztes Waschen immer weiter zu Ilmensäurehydrat umgebildet, welches aber nicht allein Schwefelsäure, sondern auch schwefelsaures Kali hartnäckig zurückhält. Von letzterem kann man die Ilmensäure nur durch Umschmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak und Auswaschen vollständig befreien.

Schwefelsaures Ilmensäure-Natron.

Wie schwefelsaures Ilmensäure-Kali.

Schwefelsaures Ilmensäure-Ammoniak.

Geglühte Ilmensäure wird beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak nur schwer und unvollständig gelöst. Dagegen werden Ilmensäurehydrat und ilmensaures Natron durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak vollständig zu einer sowohl in der Hitze als auch nach der Abkühlung klaren, glasartigen Masse gelöst. Durch kaltes Wasser wird die Verbindung zu einer trüben Flüssigkeit aufgeweicht, aus der sich beim Erwärmen die schwefelsaure Ilmensäure vollständig in durchscheinenden Klumpen abscheidet.

Nach dem Waschen derselben mit wenig Wasser löst sich die so dargestellte schwefelsaure Ilmensäure im feuchten Zustande

leicht und vollständig in warmer Salzsäure auf. Hat man aber durch längeres Waschen den grössten Theil der Schwefelsäure entfernt und die Ilmensäure in Hydrat verwandelt, so löst sich dieses eben so wenig, wie das durch Fällen von ilmensaurem Natron dargestellte Hydrat, in warmer Salzsäure auf. Die durch Zersetzen von schwefelsaurem Ilmensäure-Kali mit Wasser dargestellte Ilmensäure löst sich auch unter den oben angeführten Umständen nicht in concentrirter warmer Salzsäure auf, welche Verschiedenheit offenbar durch das schwefelsaure Kali, welches der letztern beigemengt ist, bewirkt wird.

Ilmenium und Chlor.

1) Salzsaure Ilmensäure.

Ilmensäurehydrat löst sich nicht in warmer concentrirter Salzsäure auf.

Aus einer Auflösung von ilmensaurem Natron wird durch überschüssige Salzsäure Ilmensäurehydrat niedergeschlagen. In der filtrirten sauren Flüssigkeit findet sich oft keine Spur von gelöster Ilmensäure. Andere Male finden sich jedoch in der sauren Flüssigkeit geringe Mengen von Ilmensäure, die durch Ammoniak niedergeschlagen werden. Diese Verschiedenheit hängt von Umständen ab, die man nicht in seiner Gewalt hat, namentlich von dem Aggregatzustand, den die Säure im Augenblicke der Fällung annimmt.

Concentrirtere Lösungen von Ilmensäure in Salzsäure lassen sich nur darstellen durch Lösen von Chlorilmenium in concentrirter warmer Salzsäure. Die einmal in Salzsäure gelöste Säure wird durch Verdünnen der concentrirten Lösung mit Wasser nicht abgeschieden. Beim Erhitzen dieser Lösung entweicht Salzsäure und es schlägt sich Acichlorid als weisses Pulver nieder.

2) Chlorilmenium.

Darstellung: Durch Glühen eines Gemenges von Ilmensäure und Kohle in einem Strome trocknen Chlors im Porcellanrohre.

Im kalten Ende des Rohres sublimirt sich Chlorilmenium in schwefelgelben Prismen.

Chlorilmenium zieht aus der Luft schnell Feuchtigkeit an. Es wird dabei sogleich weiss und stösst Dämpfe von Salzsäure aus. In Wasser geworfen, zischt es und zersetzt sich unter Wärme-

entwickelung in Ilmensäurehydrat und Salzsäure, die Ilmensäure gelöst enthält. Von concentrirter warmer Salzsäure wird das Chlorilmenium vollständig gelöst.

In einem kleinen Glaskolben erhitzt, erleidet das Chlorilmenium eine theilweise Zersetzung. Es verflüchtigt sich zuerst eine geringe Menge eines dunkelgelben flüchtigeren und leichter schmelzbaren Chlorids (wahrscheinlich $Il\,Cl_3$). Hierauf sublimirt sich das unzersetzt gebliebene, licht schwefelgelbe Chlorid ($Il\,Cl_2$) und zurück bleibt eine geringe Menge Acichlorid.

In einem Strome trocknen Wasserstoffgases erhitzt, verflüchtigt sich das Chlorilmenium unverändert.

Zusammensetzung des Chlorilmeniums.

100 Th. Chlorilmenium wurden durch Wasser zersetzt und aus der sauren Flüssigkeit die geringe Menge gelöster Ilmensäure durch Ammoniak niedergeschlagen. Man erhielt dabei 58,87 Th. geglühter Ilmensäure.

Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure übersäuert und die Salzsäure durch salpetersaures Silber niedergeschlagen. Das geschmolzene Hornsilber enthielt 53,00 Th. Chlor.

Das Chlorilmenium bestand daher aus:

Ilmenium	47,00
Chlor	53,00
	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $Il\,Cl_2$. Dieselbe giebt:

			Berechnet.
Il	=	789,59	47,11
2 Cl	=	886,56	52,89
$Il\,Cl_2$	=	1676,15	100,00.

Chlorilmenium - Ammoniak.

Chlorilmenium absorbirt trocknes Ammoniak mit grosser Lebhaftigkeit und unter starker Wärmeentwickelung. Es verwandelt sich dabei in eine gelbe Masse, die beim Erhitzen in trocknem Ammoniak zu Salmiak und Ilmenium zerfällt.

Ilmenium und Fluor.

Ilmenium löst sich nicht in wässeriger Flusssäure; dagegen löst es sich leicht in einem Gemenge von Flusssäure und Salpetersäure.

Ilmensäurehydrat löst sich reichlich in wässeriger Flusssäure. Beim Verdampfen der Lösung entweicht Flusssäure und Fluorilmenium-Ilmensäure setzt sich als ein weisses Pulver ab. Bei weiterer Concentration bleibt eine saure trübe Masse, die zu milchweissen Stücken austrocknet und die sich nur theilweise wieder in Wasser löst.

Fluorilmenium-Fluornatrium.

Wenn man zu einer Auflösung von flusssaurer Ilmensäure Fluornatrium setzt und die Lösung langsam verdunsten lässt, so bilden sich Krystalle von Fluorilmenium-Fluornatrium.

Ilmensäure und Ammoniak.

Ilmensäurehydrat löst sich nicht bei der Digestion mit wässerigem Ammoniak.

Ilmensäure und Natron.

Ilmensäurehydrat mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, entwickelt keine Kohlensäure und löst sich nicht auf.

100 Th. Ilmensäure mit ihrer gleichen Menge kohlensaurem Natron gemengt und in der Esse einer starken Glühhitze ausgesetzt, trieben 27,10—29,05 Th. Kohlensäure aus. 1 At. Ilmensäure entwickelte also ungefähr 1 At. Kohlensäure, in welchem Falle 27,89 Th. Kohlensäure hätten ausgetrieben werden müssen. Hierbei entsteht also $\dot{Na}\,\ddot{Il}$. Die geglühte Masse bildet nach beendeter Operation eine stark zusammengesinterte, aber nicht geflossene Fritte von gelblicher Farbe.

Krystallisirtes ilmensaures Natron.

Am leichtesten lässt sich diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von Ilmensäure mit überschüssigem Natronhydrat darstellen, welche Operation über der Weingeistlampe vorgenommen werden kann. Die geschmolzene Masse giesse man aus, zerreibe sie und koche das Pulver zuerst mit wenig Wasser aus. Hierbei löst sich das überschüssige Natron auf und ungelöst bleibt ein weisses Pulver. Dieses ist ilmensaures Natron, welches in einer Flüssigkeit, welche viel Natron enthält, fast unlöslich ist. Man sammle dasselbe auf einem Filter und presse es aus. Das

von dem überschüssigen Natron befreite pulverförmige ilmensaure Natron bringe man in einer geräumigen Platinschale mit Wasser zum Kochen und setze der kochenden Flüssigkeit nach und nach so viel Wasser zu, bis Alles gelöst ist, filtrire die concentrirte heisse Flüssigkeit rasch und lasse sie in einem vor Luftzutritt geschützten Gefässe erkalten. Hierbei setzen sich auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes Krystalle von ilmensaurem Natron ab.

Dieses bildet farblose, schuppige und blätterige, stark durchscheinende Krystalle mit geringem Glasglanz. Es giebt mit Wasser eine ganz klare und farblose Lösung von schwach salzigem, keineswegs metallischem Geschmack. Das ilmensaure Natron ist in heissem Wasser viel löslicher als in kaltem, woher es auch leicht in Krystallen erhalten werden kann.

An der Luft verwittern die Krystalle leicht. Sie werden dabei undurchsichtig und weiss, verlieren Wasser und ziehen Kohlensäure an, wodurch sie theilweise in Wasser unlöslich werden.

Eine Auflösung von ilmensaurem Natron in einem offenen Gefässe der Einwirkung der Luft ausgesetzt, trübt sich unter Aufnahme von Kohlensäure und Absatz eines weissen Pulvers, welches saures ilmensaures Natron ist.

Beim Erhitzen wird das krystallisirte ilmensaure Natron zuerst weiss und undurchsichtig. Bei stärkerem Erhitzen bis zum Glühen werden die Krystalle dunkelgelb, nach der Abkühlung bleiben sie lichtgelb. Hierbei decrepitirt das ilmensaure Natron nicht, schmilzt auch nicht, sondern behält die ursprüngliche Form der Krystalle bei.

100 Theile krystallisirtes ilmensaures Natron verloren durch Glühen über der Lampe 28,90 Th. Wasser. Es bestand also aus:

Ilmensaurem Natron	71,10
Wasser	28,90
	100,00.

Eine solche Zusammensetzung entspricht einer Verbindung mit 5 At. Wasser. Dieselbe giebt:

			Berechnet.
$\dot{Na}\ddot{Il}$	=	1379,32	71,04
$5\dot{H}$	=	562,50	28,96
$\dot{Na}\ddot{Il} + 5\dot{H}$	=	1941,82	100,00.

100 Th. geglühtes, zuvor krystallisirtes ilmensaures Natron wurden mit ihrer 6fachen Menge sauren schwefelsauren Ammo-

niaks zusammengeschmolzen. Die klar geschmolzene Masse wurde mit Wasser aufgeweicht und die trübe Flüssigkeit zur vollständigen Abscheidung der Ilmensäure erwärmt, letztere gesammelt, gut ausgewaschen und stark geglüht. Man erhielt 71,607 reine Ilmensäure.

Das wasserfreie ilmensaure Natron bestand also aus:

Ilmensäure	71,607
Natron	28,393
	100,000.

Es bestand also aus:

		Berechnet.
$\ddot{Il}$	= 989,59	71,75
$\dot{Na}$	= 389,73	28,25
$\dot{Na}\ddot{Il}$	= 1379,32	100,00.

Das krystallisirte ilmensaure Natron ist vortrefflich geeignet, durch doppelte Wahlverwandtschaft die verschiedenartigsten Verbindungen der Ilmensäure mit anderen Basen darzustellen. Ich habe damit folgende Reactionen angestellt:

Ilmensaures Lithion.

Wenn man concentrirte Lösungen von Chlorlithium und ilmensaurem Natron zusammenbringt, so trübt sich die Flüssigkeit unter Absatz von käseartigen weissen Flocken von ilmensaurem Lithion. Bei Zusatz von vielem Wasser klärt sich die Flüssigkeit wieder auf und die abgeschiedenen Flocken lösen sich vollständig. Das ilmensaure Lithion ist also schwerlöslich.

Ilmensaurer Baryt.

Chlorbaryum und ilmensaures Natron geben einen flockigen, durchscheinenden, farblosen Niederschlag von ilmensaurem Baryt. Derselbe ist unlöslich in Wasser. Durch überschüssige Salzsäure wird er zerlegt zu Ilmensäurehydrat und salzsaurem Baryt.

Ilmensaurer Strontian.

Wie ilmensaurer Baryt.

Ilmensaurer Kalk.

Wie ilmensaurer Baryt.

Ilmensaure Yttererde.

Wie ilmensaurer Baryt.

Ilmensaures Manganoxydul.

Wie ilmensaurer Baryt.

Ilmensaures Bleioxyd.

Wie ilmensaurer Baryt.

Ilmensaures Silberoxyd.

Wie ilmensaurer Baryt. Der Niederschlag schwärzt sich am Lichte nur sehr langsam.

Ilmensaure Thonerde.

Chloraluminium giebt mit ilmensaurem Natron einen schleimigen, durchscheinenden Niederschlag.

Ilmensaures Eisenoxyd.

Eisenchlorid giebt mit ilmensaurem Natron einen der Schwefelmilch ähnlichen lichtgelben Niederschlag.

Ilmensaures Kupferoxyd.

Kupferchlorid giebt mit ilmensaurem Natron einen licht apfelgrünen Niederschlag von ilmensaurem Kupferoxyd.

Ilmensaures Chromoxyd.

Grünes Chromchlorür giebt mit ilmensaurem Natron einen dem ilmensauren Kupferoxyd ähnlichen, licht apfelgrünen Niederschlag von ilmensaurem Chromoxyd.

Ilmensäure und Chromsäure.

Einfach-chromsaures Kali giebt mit ilmensaurem Natron keinen Niederschlag. Doppelt-chromsaures Kali schlägt aus ilmensaurem Natron Ilmensäurehydrat nieder.

Ilmensäure und Kleesäure.

Eine Auflösung von ilmensaurem Natron in eine Auflösung von Kleesäure gegossen, bleibt ganz klar. Das Ilmensäurehydrat ist also löslich in Kleesäure.

Ilmensäure und Weinsteinsäure.

Wie Ilmensäure und Kleesäure.

Ilmensäure und Essigsäure.

Eine Auflösung von ilmensaurem Natron in Essigsäure gegossen, wird getrübt unter Abscheidung von Ilmensäurehydrat.

Ilmensäure und Gerbstoff.

Siehe oben.

Ilmensäure und Kaliumeisencyanür.

Siehe oben.

Ueber die in der Natur vorkommenden Verbindungen der Ilmensäure.

Die Ilmensäure findet sich als Hauptbestandtheil in zwei sibirischen Mineralien, nämlich in dem Ytteroilmenit und im Pyrochlor von Miask.

Der Ytteroilmenit bildet rectanguläre Prismen, die durch ein Rhombenoctaëder begrenzt werden. Die Krystalle scheinen, so weit sich diess bei ihrer stets matten und rauhen Oberfläche bestimmen lässt, isomorph zu sein mit Columbit.

Specifisches Gewicht 5,398 — 5,450.

Als Resultat von 2 Analysen erhielt ich:

	I.	Sauerstoff.		II.	Sauerstoff.	
Ilmensäure	57,813	11,72	14,06	61,33	12,43	13,02
Titansäure	5,901	2,34		1,50	0,59	
Ceroxydul, Lanthanoxyd	2,273	0,32	6,95	geringe Mengen		
Yttererde *)	18,302	3,24		19,74	3,49	6,67
Uranoxydul	1,869	0,20		5,64	0,62	
Eisenoxydul	13,613	2,99		8,06	1,77	
Manganoxydul	0,310	0,06		1,00	0,22	
Kalk	0,500	0,14		2,08	0,57	
Wasser	—			1,66		
	100,581			101,01.		

*) Die aus dem Ytteroilmenit abgeschiedene Yttererde hatte ein etwas grösseres Atomgewicht als die aus Gadolinit abgeschiedene, nämlich 564,1 statt 502,51. Da man annimmt, dass letztere ein Gemenge aus verschiedenen Erden sei, so habe ich obiger Berechnung die Zahl 564,1 zu Grunde gelegt. Die Yttererde aus Ytteroilmenit stimmte übrigens, so weit meine Erfahrungen bis jetzt reichen, in allen Eigenschaften mit der aus schwedischen Mineralien abgeschiedenen Erde überein. Ihr specifisches Gewicht betrug 5,0.

Da der Sauerstoffgehalt der Säuren nahe doppelt so gross ist als der der Basen, so ist der Ytteroilmenit ein neutrales Salz aus gleichen Atomen Säure und Basis nach der Formel:

$$\dot{R} \left\{ \begin{matrix} \ddot{Il} \\ \ddot{Ti} \end{matrix} \right. .$$

Mit dem Ytteroilmenit zusammen findet sich ein derbes Mineral, welches sowohl rücksichtlich seiner äussern Beschaffenheit als auch seines chemischen Verhaltens grosse Aehnlichkeit mit Ytteroilmenit hat. Dieses Mineral ist Rose's Uranotantalit. Derselbe unterscheidet sich von dem Ytteroilmenit durch abweichende Proportionen der Zusammensetzung. Nach einer brieflichen Mittheilung von H. Rose steigt der Gehalt des Uranoxyduls im Uranotantalit bis auf 20,6 p. C.; dagegen fällt der Gehalt an Yttererde bis 12,3 p. C. und der der tantalähnlichen Substanzen bis 51,3 p. C.

Der Pyrochlor von Miask findet sich zusammen mit Zirkon im Miascit. Er ist stets krystallisirt, in regulären Octaëdern. Specifisches Gewicht 4,203.

Als Resultat der Analysen erhielten wir, Wöhler und ich:

	Nach Wöhler.
Tantalähnliche Substanzen	67,376
Thorerde, Ceroxyd	13,152
Kalk	10,984
Yttererde	0,808
Eisenoxydul	1,285
Manganoxydul	0,146
Natrium	3,930
Fluor	3,233
Wasser	1,160
Titansäure, Zinnoxyd, Magnesia	geringe Mengen
	102,074

	Nach meinen Versuchen.
Ilmensäure, Niobsäure, Pelopsäure (?)	62,25
Titansäure	2,23
Zirkonerde	5,57
Ceroxyd	3,32
Lanthanoxyd	2,00
Kalk	13,52
Yttererde, Manganoxydul	0,70
Eisenoxyd	5,68
Kalium, Natrium, Lithium	3,72
Fluor	3,23
Wasser	0,50
	102,72.

Wöhler hat neuerdings angegeben, dass Hr. Dr. Städeler die Analyse des Pyrochlors von Miask wiederholt und dabei ebenfalls eine Substanz gefunden habe, die sowohl er als Berzelius für Thorerde erkannt hätten. Ich muss dagegen wiederholen, was ich gleich anfangs in Betreff der Zusammensetzung des Pyrochlors geäussert habe, nämlich dass ich keine Thorerde in diesem Minerale finden konnte, dagegen aber 5,57 p. C. Zirkonerde erhielt, die in Wöhler's Analyse fehlen, dass daher der Pyrochlor durch

Austausch isomorpher Bestandtheile eine verschiedene Mischung anzunehmen scheine. Führt doch Wöhler selbst in den zwei Proben von Pyrochlor von Brevig, die er untersuchte, in der einen Analyse 5,15 p. C. Thorerde an und in der andern keine Spur! Uebrigens werde ich, wegen des grossen Interesses, welches mit dem Vorkommen der so seltenen Thorerde in russischen Mineralien verknüpft wäre, diesen Gegenstand gern einer neuen Untersuchung unterwerfen. Ich habe bereits meine Freunde am Ural ersucht, eine zur gründlichen Prüfung dieser Differenz ausreichende Quantität von Pyrochlor zu sammeln. Bis dahin bitte ich die Acten über die definitive Zusammensetzung des Pyrochlors offen zu halten.

Was die in dem Pyrochlor enthaltenen tantalähnlichen Substanzen anbelangt, so habe ich mit ihnen folgende Versuche angestellt. Die gemengten Säuren, wie man sie nach dem Schmelzen des Pyrochlors mit saurem schwefelsaurem Kali, Auswaschen und Glühen erhält, hatten ein spec. Gewicht = 4,10. Sie gaben ein Chlorid, welches 50,13 p. C. Chlor enthielt.

Beim Glühen mit kohlensaurem Natron trieben 100 Theile 24,81 Theile Kohlensäure aus. Diese Zahlen können als Aequivalente der Sättigungscapacität der im Pyrochlor enthaltenen gemengten tantalähnlichen Säuren dienen. — Mit saurem schwefelsaurem Natron geschmolzen und mit Wasser digerirt, entstand eine Lösung, aus der Ammoniak geringe Mengen Niobsäure niederschlug. Nach dem Umschmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak, Auswaschen, Eindampfen mit Schwefelsäure und abermaligem Auswaschen blieb ganz reine Ilmensäure. Dieselbe färbte das Phorphorsalz nicht und gab mit Natron ein Salz, dessen Lösung durch Salzsäure fast vollkommen ausgefällt wurde und die, mit Galläpfeltinctur und Salzsäure, so wie mit Kaliumeisencyanür und Salzsäure versetzt, Niederschläge gab, deren braune Farbe vollkommen den Nüancen glich, welche die Niederschläge besitzen, welche reine Ilmensäure unter gleichen Umständen giebt.

Bemerkungen über die Atomgewichte von Tantal und Niobium, so wie über die Zusammensetzung einiger Verbindungen dieser Metalle in Vergleich zu der Zusammensetzung der entsprechenden Verbindungen des Ilmeniums.

Atomgewicht des Tantals.

Berzelius hat früher das Atomgewicht des Tantals zu 1148,365 angegeben. Neuerdings hat Berzelius die Versuche, aus denen diese Zahl hervorging, nach den neuen Atomgewichten von Chlor und Schwefel umgerechnet und als neues Atomgewicht des Tantals die Zahl 998,365 erhalten. Nimmt man in der Tantalsäure 2 At. Sauerstoff und 1 At. Tantal an, so erhält man aus dem alten Atomgewicht die Zahl 1531,15 und aus dem neuen Atomgewicht die Zahl 1331,15.

Mit dieser neuen Zahl stimmt jetzt auch die von mir gefundene Zusammensetzung des Tantalchlorids überein. Ich erhielt nämlich aus 100 Theilen Tantalchlorid, welches aus finnischem Tantalit dargestellt worden war, 40,00 Chlor und 69,36 geglühte Tantalsäure. Hiernach beträgt das Atomgewicht des Tantals, nach dem Chlor berechnet, 1329,84, und nach der Tantalsäure berechnet, 1337,29; im Mittel also 1333,565.

Weniger gut stimmt hiermit die Zahl, die man bei der Berechnung der Zusammensetzung des krystallisirten tantalsauren Natrons erhält. Dieses Salz bestand nämlich im wasserfreien Zustande aus:

	a.	b.	Mittel.
Tantalsäure	80,115	80,28	80,198
Natron	19,885	19,72	19,802
	100,000	100,00	100,000.

Das hiernach berechnete Atomgewicht des Tantals beträgt 1378,45. Diese höhere Zahl kommt vielleicht daher, dass es sehr schwierig ist, der Tantalsäure die letzten Spuren Alkali oder Schwefelsäure zu entziehen, wodurch bei Zerlegungen ihrer Verbindungen das Gewicht der Tantalsäure gewöhnlich etwas zu hoch ausfällt.

Ich werde nachstehenden Berechnungen das aus der neuen Zahl von Berzelius berechnete Atomgewicht des Tantals zu Grunde legen.

Chlortantal.

Darstellung wie Chlorilmenium.

Gelbliche Prismen.

100 Theile bestanden aus:

Tantal	60,00
Chlor	40,00
	100,00.

Also aus:

		Berechnet.
Ta	= 1331,15	60,02
2 Cl	= 886,56	39,98
Ta Cl_2	= 2217,71	100,00.

Krystallisirtes tantalsaures Natron.

Darstellung wie krystallisirtes ilmensaures Natron.

Seidenglänzende schuppige und blätterige Krystalle.

Das trockne Salz bestand aus:

Tantalsäure	80,198
Natron	19,802
	100,000.

Mithin aus:

		Berechnet.
$\ddot{T}a$	= 1531,15	79,72
$\dot{N}a$	= 389,73	20,28
$\dot{N}a\ddot{T}a$	= 1920,88	100,00.

Das wasserhaltige Salz bestand aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{N}a\ddot{T}a$	= 1920,88	77,35	77,49
5 $\dot{H}$	= 562,50	22,65	22,51
$\dot{N}a\ddot{T}a + 5\dot{H}$	= 2483,38	100,00	100,00.

Atomgewicht des Niobiums.

Zu nachstehenden Versuchen wurde Niobsäure aus Aeschynit verwendet. Dieselbe gab nach dem Zusammenschmelzen mit saurem schwefelsaurem Natron mit wenig Wasser eine ganz klare Lösung. Sie konnte also keine Spur Tantalsäure oder Ilmensäure enthalten. Dagegen bin ich, wegen der noch zu wenig bekannten Eigenschaften der Pelopsäure, nicht ganz sicher, ob dieser Niobsäure nicht vielleicht geringe Mengen Pelopsäure beigemengt waren. Ich habe daher die Untersuchungen über das Atomgewicht des Niobiums nicht bis zu der erforderlichen Schärfe der Uebereinstimmung getrieben, zumal da auch H. Rose Mittheilungen

über diesen Gegenstand in Aussicht gestellt hat. Ich gebe diese annähernden Versuche nur der Charakteristik des Ilmeniums wegen.

100 Chlorniobium, durch Wasser und doppelt-kohlensaures Natron zerlegt, gaben 41,67 Theile Chlor.

100 trocknes niobsaures Natron gaben 21,04 Natron.

Hiernach beträgt das Atomgewicht des Niobiums nach dem Chlor 1241,01, und nach dem Natron 1262,06. Im Mittel also 1251,53.

Chlorniobium.

Darstellung wie Chlorilmenium.

Theils schwammige Massen, theils federförmig gruppirte Prismen.

100 Theile bestanden aus:

Niobium	58,33
Chlor	41,67
	100,00.

Mithin aus:

		Berechnet.
Nb	= 1251,53	58,54
2 Cl	= 886,56	41,46
$NbCl_2$	= 2138,09	100,00.

Krystallisirtes niobsaures Natron.

Darstellung wie krystallisirtes ilmensaures Natron.

Die äussere Beschaffenheit des krystallisirten niobsauren Natrons hat die grösste Aehnlichkeit mit dem krystallisirten ilmensauren Natron. Wie dieses besteht es aus schuppigen und blätterigen Krystallen mit geringem Glasglanz.

Das wasserfreie Salz bestand aus:

Niobsäure	78,96
Natron	21,04
	100,00.

Mithin aus:

$\ddot{Nb}$	= 1451,53	78,84
$\dot{Na}$	= 389,73	21,16
$\dot{Na}\ddot{Nb}$	= 1841,26	100,00.

Das wasserhaltige Salz bestand aus:

Niobsaurem Natron	70,32
Wasser	29,68
	100,00.

Also aus:

		Berechnet.
$\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{Nb}}$	= 1841,26	70,05
$7\,\dot{\mathrm{H}}$	= 787,50	29,95
$\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{Nb}} + 7\,\dot{\mathrm{H}}$	= 2628,76	100,00.

Vergleichende Uebersicht der Atomgewichte von Tantal, Niobium und Ilmenium.

Ta	=	1331,15
Nb	=	1251,53
Il	=	786,59.

Zusammensetzung der Chloride von Tantal, Niobium und Ilmenium.

$\mathrm{Ta}\,\mathrm{Cl}_2$.		$\mathrm{Nb}\,\mathrm{Cl}_2$.		$\mathrm{Il}\,\mathrm{Cl}_2$.	
Tantal	60,0	Niobium	58,33	Ilmenium	47,00
Chlor	40,0	Chlor	41,67	Chlor	53,00
	100,0		100,00		100,00.

Zusammensetzung der krystallisirten Verbindungen von Tantalsäure, Niobsäure und Ilmensäure mit Natron im trocknen Zustande.

$\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\mathrm{Ta}}$.		$\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\mathrm{Nb}}$.		$\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\mathrm{Il}}$.	
Tantalsäure	80,198	Niobsäure	78,96	Ilmensäure	71,607
Natron	19,802	Natron	21,04	Natron	28,393
	100,000		100,00		100,000.

Dieselben im gewässerten Zustande.

$\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\mathrm{Ta}} + 5\,\dot{\mathrm{H}}$.		$\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\mathrm{Nb}} + 7\,\dot{\mathrm{H}}$.		$\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\mathrm{Il}} + 5\,\dot{\mathrm{H}}$.	
Tantalsaures Natron	77,49	Niobs. Natron	70,32	Ilmens. Natron	71,04
Wasser	22,51	Wasser	29,68	Wasser	28,96
	100,00		100,00		100,00.

CV.

Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Picolins.

Von

Thomas Anderson.

(Aus dem *Edinburgh new Philosophical Journal, July* 1846, *p.* 1 vom Verfasser mitgetheilt.)

Das genaue Studium der Producte der trocknen Destillation hat die organische Chemie mit einer grossen Reihe von unerwarteten und wichtigen Resultaten bereichert, welche auf die neueren Fortschritte der Wissenschaft von grossem und doppeltem Einfluss waren. Einerseits förderten sie die Entwickelung einiger der bedeutendsten allgemeinen Lehren der organischen Chemie, und andererseits gaben sie im Speciellen Licht über die Zusammensetzungen derjenigen Substanzen, von denen sie abgeleitet wurden, so wie sie denn auch leichte Mittel an die Hand gaben, um den Zusammenhang unter denselben auszumitteln, wo die Untersuchung der ursprünglichen Substanzen nicht Alles vor unseren Augen erschloss oder wenigstens nur unvollkommene Andeutungen gab. Wir haben ferner unter diesen Producten solche, welche in einigen Fällen mit den in lebenden Wesen vorkommenden Substanzen identisch sind und in anderen Fällen sehr bestimmt ausgesprochene Analogien mit den Producten der Lebensthätigkeit zeigen. Alles zusammengefasst, giebt hinreichenden Grund, um die Untersuchung schon jetzt so merkwürdiger Körper weiter fortzusetzen.

Uebergeht man diejenigen unter diesen Substanzen, deren Vorkommen so häufig ist, dass man sie allgemeine Zersetzungsproducte der trocknen Destillation nennen kann, als Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Essigsäure etc., so kann man annehmen, dass ein jedes besondere Product nur aus einer begrenzten Anzahl von Substanzen, während ihrer trocknen Destillation, gebildet wird,

welches mit jenen zugleich in einer engen Verbindung steht. In den meisten Fällen, in welchen man Substanzen von einer bestimmten und einfachen Zusammensetzung der trocknen Destillation unterwarf, waren auch die Resultate leicht verständlich und einfach, und in dem Maasse, als das Atom einer Substanz complexer ist, sind auch die Resultate verwickelter und schwieriger einzusehen. In hohem Grade steigern sich die hieraus erwachsenden Schwierigkeiten bei einer Substanz wie die Steinkohle, wo man es nicht mehr mit einem complexen Atom, sondern mit einem Gemenge mehrerer verschiedener zu thun hat und wo der Zersetzungsprocess bei sehr verschiedenen Temperaturen und unter störenden Einflüssen vor sich ging. Die trockne Destillation der Steinkohle liefert in der That einige zwanzig verschiedene Substanzen, welche mit grösserer oder geringerer Genauigkeit untersucht sind und so ziemlich alle Arten chemischer Verbindungen darstellen. Sechs derselben wurden schon vor 14 Jahren von Runge entdeckt und beschrieben. Drei derselben haben die Eigenschaften einer Säure; drei andere sind Basen und erhielten die Namen Kyanol, Leukol, Pyrrol. Die beiden ersteren wurden später von Hoffmann einer genauen Prüfung unterworfen, welcher zu den interessanten Resultaten gelangte, dass sie mit anderen, schon bekannten und unabhängig von jenen entdeckten Substanzen identisch wären; das Kyanol hat dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften als das Anilin von Fritzsche und das Benzidam von Zinin, während das Leukol mit einer von Gerhardt unter dem Namen Chinolin beschriebenen, bei der Destillation von Chinin, Cinchonin und Strychnin mit Kali erhaltenen Substanz identisch ist. Indessen gelang es Hoffmann nicht, das Vorkommen des Pyrrols in der von ihm untersuchten Substanz nachzuweisen, weshalb er die Existenz dieses Körpers in Zweifel zog.

Ich hatte kürzlich Gelegenheit, eine Quantität der gemischten Basen des Steinkohlentheers, welche nach einer ähnlichen Methode wie die von Runge erhalten waren, aber in Folge einer veränderten Darstellung mehr von den flüchtigeren enthielten, zu untersuchen. Ich erkannte die Anwesenheit des Pyrrols unmittelbar an der charakteristischen rothen Farbe, welche ein Holzspan annimmt, wenn man ihn mit Salzsäure befeuchtet. Ein Versuch, dasselbe darzustellen, zeigte, dass es nur in sehr geringer Menge in dem Steinkohlentheer enthalten sei, führte aber dabei zur Ent-

deckung einer neuen Base, für welche ich den Namen *Picolin* vorschlage.

Darstellung des Picolins.

Die rohe Substanz, welche ich zur Darstellung dieses Körpers anwandte, verdankte ich Hrn. Astley auf der chemischen Fabrik zu Bonnington; sie war durch folgende Modification des Runge'schen Processes gewonnen. Bei der Bereitung der Naphta aus Steinkohlentheer wird das erste Destillat mit Schwefelsäure geschüttelt, um etwas Naphtalin, so wie einige Substanzen, die bei höchst geringer Menge der Naphta die Eigenschaft geben, bald an der Luft dunkelbraun zu werden, zu entfernen. Unter diesen Substanzen sind, wie man sieht, alle basischen enthalten. Die Schwefelsäure wurde mit dem rohen Ammoniak, so wie es nach einmaliger Destillation der wässrigen Flüssigkeit von den Gaswerken erhalten war, neutralisirt. Nach dem Zusatze desselben sah man keine ölige Flüssigkeit sich abscheiden, aber bei der Destillation gingen die Basen, die in dem Wasser gelöst waren, zuerst mit Wasser über. Dieses Oel hatte in dem Zustande, in welchem ich es erhielt, eine sehr dunkelbraune Farbe, eine etwas dicke Consistenz und einen unangenehmen stechenden Geruch. Es war schwerer als Wasser und es schwamm eine Schicht desselben, worin eine geringe Menge aufgelöst enthalten war, auf dem Oele. Es bestand aus Picolin, Pyrrol, Anilin, einer ölartigen Base von allen Eigenschaften des Leukols und aus einem dicken schweren Oele ohne basische Eigenschaften.

Um das Picolin zu trennen, wurde das Oel mit dem Wasser, auf dessen Oberfläche es schwamm, in eine Retorte gebracht und destillirt. Zuerst ging Wasser mit wenig Oel und dann das Oel selbst über, welches sich in dem in der Vorlage enthaltenen Wasser völlig löste; darauf erschien ein zweites, welches sich auf der zuerst erhaltenen Flüssigkeit in einer Schicht ablagerte. Nachdem drei Viertel von dem Oele übergegangen waren, wurde der Process unterbrochen, wodurch das Oel, welches keine basischen Eigenschaften besitzt, in der Retorte zurückblieb, indem es einen sehr hohen Siedepunct hat. Die Flüssigkeit in der Vorlage wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Der eigenthümliche Geruch, den die Flüssigkeit hatte, wurde durch diese Behandlung ganz und gar verändert, aber nicht zerstört,

und bei der Destillation ging mit dem Wasser alles Pyrrol, welches in der Lösung enthalten war, über, während die anderen Basen von der Schwefelsäure zurückgehalten wurden. Zu dem Rückstand in der Retorte wurde Aetzkali hinzugesetzt, bis er alkalisch reagirte, und darauf das Gemisch destillirt. Das Wasser führte die öligen Basen mit sich über und sie schwammen zum Theil auf der Oberfläche desselben, zum Theil waren sie darin gelöst, eben so wie bei der vorigen Destillation. Es wurde hierauf eine gewisse Menge Kali in dem Wasser aufgelöst, wodurch die Basen, welche in kalihaltigem Wasser ganz unlöslich sind, abgeschieden und in einer öligen, gelblichen Schicht auf der Oberfläche abgelagert wurden. Dieses Oel enthielt aber noch viel Wasser, welches 30—40 p. C. betrug. Das mit einer Pipette abgehobene Oel wurde über Stücken von geschmolzenem Kali getrocknet, dann in eine Retorte gebracht und destillirt. Es ging ein farbloses, durchsichtiges Oel über, welches auf die Weise geprüft wurde, dass es tropfenweise in eine Chlorkalklösung gegossen wurde. Sobald als die Reaction des Anilins erschien, wurde die Vorlage gewechselt. Die zuerst übergegangene Menge war ziemlich reines Picolin, das darauf folgende war ein Gemenge von Picolin mit Anilin. Die erste Portion wurde nochmals über Kali destillirt und das bei 272° Uebergehende, für sich Gesammelte als reines Picolin aufbewahrt.

Zusammensetzung des Picolins.

Die allgemeinen Eigenschaften, welche das Picolin mit dem Anilin und den übrigen öligen Basen gemein hat, erlauben die Annahme zu machen, dass es, wie jene, eine sauerstofffreie Substanz sei.

Ich habe daher bei der Analyse die Bestimmung des Stickstoffs vernachlässigt. Folgendes enthält die Resultate der Analysen:

I. 5,630 Grains Picolin gaben 15,954 Kohlensäure und 3,944 Wasser;

II. 5,347 Grains Picolin gaben 15,100 Kohlensäure und 3,670 Wasser.

In Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	77,16	77,18
Wasserstoff	7,77	7,62
Stickstoff	15,07	15,20
	100,00	100,00.

Diese Resultate stimmen ziemlich genau mit der Formel:

$C_{12}\,H_7\,N.$

Die Rechnung nach derselben giebt:

	Berechn.	Im Mittel.
C_{12}	77,29	77,17
H_7	7,43	7,69
N	15,28	15,14
	100,00	100,00.

Diese Formel ist genau dieselbe als die des Anilins, mit welchem das Picolin im Steinkohlentheer zugleich vorkommt. Um nun zu entscheiden, ob das Atomgewicht desselben mit dem des Anilins gleich sei, stellte ich die Platinverbindung dar und bestimmte den Platingehalt derselben. Das Salz wurde durch Zusatz von Platinchlorid zu einer Auflösung von Picolin in überschüssiger Salzsäure erhalten. Es entstand nicht unmittelbar ein Niederschlag, wenn die Flüssigkeit nicht sehr concentrirt war; nach Verlauf von 24 Stunden aber setzte sich das Salz in orangegelben Nadeln ab.

Nach dem Trocknen bei 212° gab es folgende Resultate:

I. 9,670 Grains Picolin-Platinchlorid gaben 3,147 Platin = 32,544 p. C.;

II. 10,844 Grains desselben gaben 3,517 Platin = 32,522 p. C.

Diese Analysen geben als Atomgewicht 1211,1; 1213,7.

Das berechnete Atomgewicht beträgt 1164,5, und dieses Salz entspricht also genau den Anilinsalzen. Die Identität der Resultate ist nach folgender Uebersicht der Analysen von Fritzsche, Zinin, Hoffmann für Anilin verschiedenen Ursprungs und für Picolin, eben so für ihre Platinsalze vollkommen.

	Anilin.	Benzidam.	Kyanol.	Picolin.	Berechn.
C	77,73	77,32	76,67	77,17	77,29
H	7,60	7,50	7,72	7,69	7,43
N	14,98	14,84	15,62	15,14	15,28
	100,31	99,66	100,00	100,00	100,00.

Folgendes sind die Resultate der Platinsalze:

	Benzidam.	Kyanol.	Picolin.	Berechn.
Procente Platin im Mittel	32,501	32,886	32,533	32,94
Atomgewicht	1216,1	1170,5	1212,4	1164,5.

Die Resultate der Analysen stimmen genau mit einander, aber die Eigenschaften des Picolins sind von denen des Anilins, welches, aus Nitrobenzid, Indigo oder Steinkohlentheer dargestellt, immer dieselben Eigenschaften hat, verschieden.

Eigenschaften des Picolins.

Das Picolin ist eine farblose, klare, sehr bewegliche, nicht klebrige Flüssigkeit. Es hat einen kräftigen, durchdringenden, etwas aromatischen Geruch, der in verdünntem Zustande mehr ranzig erscheint und den Händen und Kleidern hartnäckig anhängt. Es hat einen beissenden, brennenden Geschmack in geringen Mengen, und z. B. als Dampf eingeathmet, hat es einen sehr bittern Geschmack. Beim Abkühlen auf 0° wird es nicht verändert. Es ist sehr flüchtig und verdunstet an der Luft bald. Es siedet bei einer Temperatur von 272° und das Thermometer bleibt vollkommen constant; es ist also viel leichter flüchtig als Anilin, welches bei 359° siedet. Es kann lange Zeit in einem zum Theil mit Luft erfüllten und oft geöffneten Glase, ohne braun zu werden, aufbewahrt werden, während das Anilin, wenn man es nicht in einem Strome Wasserstoffgas destillirt, nicht leicht farblos zu erhalten ist. Das Picolin ist specifisch leichter als Wasser. Ich fand es = 0,955 bei 50°, während Hoffmann das des Anilins zu 1,020 bei 68° F. bestimmte.

Das Picolin mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser; in den Lösungen der Alkalien und ihrer Salze ist es unlöslich, in Aether, Weingeist, fetten und flüchtigen Oelen, in Holzessig leicht löslich. Ein mit Salzsäure befeuchteter Stab umgiebt sich, wenn man ihn über Picolin hält, sogleich mit weissen Nebeln von salzsaurem Picolin. Es stellt die blaue Farbe von geröthetem Lakmus wieder her, coagulirt aber das Eiweiss nicht wie Anilin.

Es unterscheidet sich also von dem Anilin zur Genüge.

Lässt man es in eine Chlorkalklösung fallen, so zeigt sich die charakteristische violette Farbe des Anilins nicht im mindesten, und nur wenn es nicht ganz frei von Pyrrol ist, färbt sich die Flüssigkeit braun, während sie sonst farblos bleibt. Auch bringt das Picolin auf einem Holzspan oder auf Hollundermark nicht die gelbe Farbe hervor, welche das Anilin verursacht. Bei Behandlung mit Chromsäure, selbst mit sehr concentrirter, färbt sich das Picolin selbst in der Siedehitze nicht, und es setzt sich nach einiger Zeit nur eine geringe Menge eines gelben Pulvers ab, während sich aus dem Anilin je nach der Concentration der Flüssigkeit bald eine grüne, blaue oder schwarze Färbung zeigt.

Das Picolin fällt aus einer Kupferchloridlösung einen Theil des Kupfers als Oxyd, während der Rückstand eine blassblaue Auflösung bildet, die nach dem Eindampfen auf einen kleinen Raum eine Menge von prismatischen Krystallen absetzt, die ein Doppelsalz zu sein scheinen. Es tritt aber keine Schwärzung wie beim Anilin ein. Ist Salzsäure überschüssig, so entsteht beim Abdampfen ein anderes Doppelsalz, welches, wie es scheint, dem rhomboëdrischen Systeme angehört. Das Picolin bildet ferner mit den Chloriden von Gold, Zinn, Quecksilber und Antimon Doppelsalze. Mit Goldchlorid bildet es ein sehr merkwürdiges Doppelsalz, welches sich in sehr viel siedendem Wasser löst und nachher in zarten, gelben Nadeln sich ausscheidet.

Anilin bildet unter solchen Umständen einen braunrothen Niederschlag, der dem des Ferrocyankupfers ähnlich ist. Die Silberlösung, die Lösungen von Chlorbaryum, Chlorstrontium und von schwefelsaurer Talkerde fällt es nicht. Die Eigenschaften des Picolins sind nach diesen Mittheilungen von denen des Anilins sehr verschieden. Sie erinnern aber, wie ich glaube, sehr an das von Unverdorben aus dem Dippel'schen Oele dargestellte, mit dem Namen *Odorin* belegte Oel. Nach demselben ist das Dippel'sche Oel ein Gemisch von 4 Körpern: Odorin, Animin, Olanin und Ammolin. Die beiden ersteren machen $\frac{19}{20}$ vom Ganzen aus, und das Odorin, welches dem Picolin durch seine Auflöslichkeit in Wasser ähnelt, wird durch Destillation des Oels erhalten, so lange es sich noch in Wasser löst. Diese Resultate sind später in Zweifel gezogen; Reichenbach meldet, dass er nicht im Stande gewesen sei, eine basische Verbindung aus den von Unverdorben erhaltenen Verbindungen darzustellen, und er betrachtet die von Unverdorben erhaltenen Producte als Gemenge von empyreumatischen Producten und Ammoniak. Um zu entscheiden, ob das Odorin von Unverdorben mit dem Picolin identisch ist, rectificirte ich das *Oleum cornu cervi*. Als ich aber einen Tropfen des Destillates in Wasser fallen liess, wurde derselbe nicht von demselben aufgelöst, wie Unverdorben angiebt, sondern er schwamm unverändert darin herum. Da dieser Weg nicht zum Ziele führte, schüttelte ich das rohe Oel mit verdünnter Schwefelsäure; die saure Flüssigkeit nahm dadurch sogleich eine dunkelbraune Farbe an, und nachdem sie von dem Oele befreit und mit Kali übersättigt war, schied sich eine halbfeste braune

Substanz ab. Diese lieferte bei der Destillation mit Wasser ein Gemenge der einzelnen Basen, während eine dunkelbraune Substanz, wahrscheinlich Unverdorben's Fuscin, in der Retorte zurückblieb. Das Gemisch der Basen, welches von dem Oele erhalten wurde, bildete nur einen sehr geringen Theil von dem angewandten Oel. Es wurde ähnlich wie das Picolin durch fractionirte Destillation gewonnen. Mit Goldchlorid gab es einen schmuzig-gelben Niederschlag, der sich in heissem Wasser löste und beim Abkühlen in warzenförmig gruppirten Krystallen anschoss. Durch einen Unglücksfall verlor ich die geringe Menge, die ich zur Analyse bestimmt hatte, so dass die Identität derselben mit dem Picolin noch nicht völlig als erwiesen angesehen werden kann. Die Angaben Unverdorben's stimmen nicht ganz mit den Eigenschaften dieser Base oder denen des Picolins überein. Das Odorin siedet nach Unverdorben bei 212°; seine Salze sind ölartig und lassen sich in Gestalt einer öligen Flüssigkeit destilliren, während die vom Picolin meist krystallisirbar sind. Ich bin gegenwärtig noch mit dem Studium dieser Substanzen beschäftigt.

Es ist aus den in Hoffmann's Abhandlung enthaltenen Beobachtungen ersichtlich, dass sein Anilin und Chinolin mit Picolin gemengt war. Er erwähnt, dass sein Anilin, so wie es durch blosse Destillation gewonnen wurde, einen eigenthümlichen stechenden Geruch gehabt habe, von dem es durch Umkrystallisiren seines oxalsauren Salzes befreit wurde, und dass das unreine Anilin ein geringeres specifisches Gewicht hatte, als das reine. Er bemerkt ebenfalls, dass die Menge desselben sehr gering gewesen sein müsse, da die Resultate der Analysen dadurch nicht abgeändert wurden. Dieses Verhalten erklärt sich hinlänglich aus der Identität der beiden Körper, und der Umstand, dass Hoffmann das Picolin nicht erhielt, rührt daher, dass er die zuletzt übergehenden Oele des Steinkohlentheers untersuchte, welche natürlich nur sehr wenig davon enthalten.

Verbindungen des Picolins.

Das Picolin bildet dem Anilin ganz analoge Salze, welche aber nicht so leicht krystallisiren, als die der letzteren Base. Es bildet indessen mit der grösseren Zahl von Säuren Salze, welche krystallisirt erhalten werden können. Diese sind alle leicht lös-

lich, manche sind zerfliesslich und diese auch leicht in Weingeist löslich. Man erhält sie sehr leicht durch Verdampfung ihrer wässrigen Lösung bei 212° F., aber nicht durch Hinzufügen einer Säure zu der Lösung der Base in Aether, weil eine geringe Menge von Wasser genügend ist, die Salze als eine halbflüssige Masse auszufällen. Das Picolin bildet eine Menge saurer Salze, wodurch es sich vom Anilin unterscheidet.

Schwefelsaures Picolin.

Ich erhielt es durch Uebersättigen von Schwefelsäure mit Picolin. Die erhaltene Lösung war vollkommen farblos und hinterliess nach dem Abdampfen im Wasserbade, wobei sich Picolin in Menge verflüchtigte, eine dicke, ölige Masse, welche beim Erkalten krystallinisch wurde. Ich analysirte dieses Salz auf die Weise, dass ich seine Lösung in einem gewogenen Platintiegel eindampfte, darin unter einem Exsiccator erkalten liess und seine Lösung in Wasser mit Chlorbaryum fällte.

4,364 Grains schwefelsaures Picolin gaben 5,230 schwefelsauren Baryt = 41,20 p. C. Schwefelsäure.

Diese Resultate stimmen mit der Formel:

$$C_{12}H_7N + 2HO, SO_3,$$

wie folgende Rechnung zeigt:

			Berechnet.	Gefunden.
2	Aeq.	Schwefelsäure	41,84	41,20
1	„	Picolin	48,74	
2	„	Wasser	9,42	
			100,00.	

Das bei 212° F. getrocknete schwefelsaure Anilin hat eine davon verschiedene Zusammensetzung. Es giebt 28,67 p. C. Schwefelsäure, welche der Formel:

$$C_{12}H_7N, HO, SO_3$$

entsprechen.

Oxalsaures Picolin.

Man vermischt Oxalsäure und überschüssiges Picolin und dampft die Lösung über gebranntem Kalk ab. Wenn die Lösung auf eine geringe Menge eingedampft ist, so setzt sich das Salz in sternförmig gruppirten Prismen an; bei weiterem Eindampfen erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Die Krystalle entwickeln an der Luft den Geruch nach Picolin; sie sind in Wasser und

Weingeist leicht löslich. Beim Erhitzen auf 212° F. schmilzt es und entwickelt eine reichliche Menge von Picolindämpfen; beim Erkalten setzt es feine, nadelförmige Krystalle ab, welche wahrscheinlich ein saures Salz sind.

Salpetersaures Picolin. Man erhält es als weisse, krystallinische Masse, wenn man ein Gemisch von Picolin und verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Bei höherer Temperatur sublimirt es in weissen, federförmigen Krystallen.

Salzsaures Picolin erhält man beim Vermischen von Picolin mit Salzsäure und Verdampfen im Wasserbade. Beim Erkalten erstarrt die dicke rückständige Flüssigkeit zu einer Masse von prismatischen Krystallen. Beim Erhitzen auf eine höhere Temperatur sublimirt es leicht und setzt sich an die Gefässwände als durchsichtige Krystalle an, die an der Luft schnell zerfliessen.

Platinchlorid-Picolin. Aus einer Platinchloridlösung, welche überschüssige Salzsäure enthält, setzt sich das Salz, wenn die Lösung concentrirt ist, sogleich, anderenfalls erst später ab. Die angeschossenen Krystalle halten leicht eine geringe Menge Picolin zurück und man muss sie nochmals in einer verdünnten Lösung von Platinchlorid mit etwas Salzsäure auflösen. Aus dieser Lösung setzt es sich beim Erkalten rein und in Gestalt feiner orangefarbener Nadeln ab, die man einen halben Zoll lang erhalten kann, selbst wenn man nur mit geringen Quantitäten arbeitet. Es ist viel leichter in Wasser und Weingeist löslich als das gleiche Anilinsalz und überhaupt als die Platinsalze der organischen Basen. Es erfordert zu seiner Auflösung etwa sein vierfaches Gewicht siedendes Wasser.

Die Krystalle dieses Salzes gaben nach dem Waschen mit Weingeist und Aether und Trocknen bei 212° F. die folgenden Resultate:

10,032 Platinchlorid-Picolin gaben:

8,862 Kohlensäure und
2,760 Wasser.

Die vorhin angegebene Platinbestimmung gab 32,544 und 32,522 p. C. Platinchlorid. Die Analyse stimmt mit der Formel:

$$C_{12}H_7N, HCl, PtCl_2.$$

	Berechn.	Gefunden.
C_{12}	24,07	24,09
H_8	2,67	3,05
N	4,73	"
Pt	32,94	32,533.

Picolinquecksilberchlorid. Wenn man Picolin zu einer concentrirten Auflösung von Quecksilberchlorid hinzusetzt, so erhält man einen weissen käsigen Niederschlag. Ist die Lösung aber verdünnt, so erhält man statt dessen nach Verlauf einiger Zeit seidenglänzende Nadeln. Es ist in Wasser wenig löslich, leichter in heissem. In siedendem Weingeist löst es sich sehr reichlich und es setzt sich daraus bald in prismatischen, bald in federförmigen Krystallen ab. Es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und bildet damit eine eigenthümliche Verbindung, die ich nicht besonders geprüft habe. Mit Wasser gekocht, entwickelt es Picolin und es setzt sich ein weisses Pulver ab.

Bei der Analyse wurde zwischen das Verbrennungsrohr und Chlorcalciumrohr ein Glasrohr eingeschoben, um das Quecksilber und Wasser darin zu verdichten, und das Wasser zu Ende der Operation durch einen trocknen Luftstrom in das Chlorcalciumrohr übergeführt. Das Salz war blos an der Luft getrocknet, da es beim Erhitzen Picolin verliert.

Folgendes sind die Resultate der Analyse:

10,962 Grains Quecksilberchloridpicolin gaben:

8,245 Grains Kohlensäure,
2,168 Wasser.

Dieses entspricht der Formel:

$$C_{12}H_7N + HgCl_2,$$

welche folgende Resultate giebt:

	Berechn.	Gefunden.
C_{12}	19,63	20,51
H_7	1,90	2,19
N	3,86	
Cl_2	19,35	
Hg	55,26	
	100,00.	

Dieses Salz unterscheidet sich in seiner Constitution von der des entsprechenden Anilinsalzes, dessen Formel 2 ($C_{12}H_7N$) + 3 $HgCl_2$ ist. Es stimmt vollkommen mit der Zusammensetzung des Chinolinquecksilberchlorids: $C_{18}H_8N, HgCl_2$.

Die übrigen Picolinverbindungen habe ich nicht besonders untersucht.

Zersetzungsproducte des Picolins.

Die geringe Menge Picolin, die mir bis jetzt zu Gebote stand, hinderte mich bisher, die Zersetzungsproducte desselben zu studiren, welche manchen interessanten Aufschluss geben werden. Indessen zeigen meine bis jetzt erhaltenen Resultate eine durchgreifende Verschiedenheit zwischen diesen Producten und denen des Anilins.

Wenn man Picolin mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht behandelt, so löst es sich unmittelbar auf, ohne aber der Flüssigkeit jene blaue, durch das Anilin bewirkte Färbung zu ertheilen. Beim Erhitzen bilden sich nur sehr langsam salpetrigsaure Dämpfe, während das Anilin damit unter solchen Umständen eine stürmische Entwickelung derselben veranlasst. Nach einer längere Zeit hindurch fortgesetzten Behandlung mit Salpetersäure wurde die Flüssigkeit auf einen kleinen Raum eingeengt, wobei sie grosse Krystalle als rhombische Tafeln absetzte. Diese Krystalle entwickeln bei Behandlung mit Kali unverändertes Picolin. Die alkalische Lösung war roth, setzte aber kein pikrinsalpetersaures Kali ab.

Ein Ueberschuss von Bromwasser bewirkt beim Zusatze von Picolin einen reichlichen Niederschlag von rothbrauner Farbe, welcher, nachdem er eine Nacht hindurch gestanden hatte, sich als ein röthliches Oel absetzte. Diese Substanz hat ihre basischen Eigenschaften verloren, ist leicht in Weingeist, nicht in Wasser löslich. Anilin auf gleiche Weise behandelt, giebt, wie bekannt ist, das Bromaniloïd von Fritzsche, welches fest ist, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 232° F. schmilzt. Es ist wohl wahrscheinlich, dass diese Substanz eine der Zusammensetzung jenes Productes ähnliche Constitution, also die Formel $(C_{12}H_4Br_3)N$ habe, so dass ihr die Benennung *Brompicoloïd* zukommt. Ich hatte nicht Substanz genug, um sie analysiren zu können.

Chlor wirkt auf Picolin ganz wie auf Anilin ein. Leitet man es in wasserfreies Picolin, so setzen sich bald farblose Krystalle von salzsaurem Picolin ab. Nach kurzer Zeit aber wird die Flüssigkeit dunkelbraun und schliesslich wird sie in ein Harz verwandelt. Dieses Harz wurde mit Wasser vermischt und einige Stunden lang ein Strom von Chlor hindurch geleitet. Die Flüs-

sigkeit wurde dann in eine Retorte gebracht und destillirt; es ging Wasser und eine krystallinische Substanz über, und nachdem kein Wasser mehr kam, erschien eine zweite Substanz, während eine Menge Kohle in der Retorte zurückblieb. Ich konnte der zu geringen Mengen wegen dieses Product nicht untersuchen; der Geruch war von dem der Chlorophenessäure verschieden, welche unter diesen Umständen aus Anilin entsteht.

Das Picolin ist nach der im Vorhergehenden mitgetheilten Untersuchung isomer mit dem Anilin, es hat dasselbe Atomgewicht und ganz davon verschiedene Eigenschaften.

Für organische Basen ist dieser Fall, wie ich glaube, der erste, wo der Isomerismus genügend dargethan wurde. Es sind zwar zwei Fälle der Art bekannt, nämlich die Isomerie des von Pelletier und Couërbe entdeckten Menispermins und Paramenispermins. Beide haben verschiedene Eigenschaften, während die Analysen zu der Formel $C_{18}H_{12}NO_2$ führen. Allein es ist dieses noch nicht durch das Atomgewicht derselben bestätigt, welches über den Isomerismus Aufschluss geben muss. Ein zweites Beispiel liefert das Bebeerin, welches nach den Analysen von Dr. Maclagan mit dem Morphin isomer ist und die Formel $C_{35}H_{20}NO_6$ hat. Auch ist diese Formel durch die Analyse des Platinsalzes bestätigt, so dass die Wahrscheinlichkeit eines Isomerismus in diesem Falle viel grösser ist als im vorigen. Indessen schreibt z. B. Gerhardt die Formel des Morphins $C_{36}H_{19}NO_6$, und das Bebeerin ist nicht krystallisirbar, so dass man über seine Reinheit und eben so über den Isomorphismus beider nicht genügende Sicherheit hat.

Beim Picolin und Anilin verschwinden diese Unsicherheiten. Beide haben den Charakter reiner Substanzen und einen verschiedenen Siedepunct. Auch ist der Zusammenhang zwischen beiden interessanter als bei den sich so entfernt stehenden Menispermin und Morphin, da das Anilin ein so häufiges Zersetzungsproduct vieler Substanzen aus der Indig-, Salicyl- und Benzoylreihe ist. Die Glieder dieser Gruppe bieten bereits eine Menge von isomeren und polymeren Körpern dar, von welchen in Folgendem einige zusammengestellt sind:

Indigogen	$C_{16}H_6NO_2$	Indin.
Indigo	$C_{16}H_5NO_2$	
Isatin	$C_{16}H_5NO_4$	

Salicylsäure	$C_{14}H_6O_6$	
Nitrosalicylsäure	$C_{14}H_5(NO_4)O_6$	
Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$	Salicylige Säure.
Nitrobenzoësäure	$C_{14}H_5(NO_4)O_6$	Nitrosalicyl. S.
Chlorbenzoësäure	$C_{14}H_5(NO_4)O_4$	Chlorosalicyl. S.
Benzoylwasserstoff	$C_{14}H_6O_2$	Benzoïn.
Benzonitril	$C_{14}H_5N$	Benzoylazotid.
Stilben	$C_{14}H_6$	
Phenol	$C_{12}H_6O_2$	
Anilin	$C_{12}H_7N$	Picolin.
Tribromanilin	$C_{12}H_7N$	Tribrompicolin (?).
Benzin	$C_{12}H_6$	(?)
Nitrobenzid	$C_{12}H_5(NO_4)$.	

Bei der Leichtigkeit, mit welcher man aus den einzelnen Gliedern dieser Gruppe Anilin erhält, kann man vermuthen, dass man auch das Picolin aus denselben erhalten wird. So wie man die Benzoësäure in Benzin, Nitrobenzid und schliesslich in Anilin durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf vorigen Körper umwandeln kann, so kann als Endresultat aus der der Benzoësäure isomeren salicyligen Säure auch wahrscheinlich Picolin oder eine andere, dem Anilin isomere Verbindung erhalten werden. Bei einem Versuche, dieses auszumitteln, destillirte ich salicylige Säure über Kalk und Aetzbaryt. Es ging aber der grössere Theil der salicyligen Säure unverändert über und die Methode ergab sich als ungenügend. Als salicylige Säure über schwach glühenden Platinschwamm getrieben wurde, erhielt ich ein dickflüssiges Oel, wovon der grössere Theil sich in kaustischem Kali löste, aber auch eine grössere Menge einer festen Substanz zurückliess, als bei vorigem Versuche. Letztere ging bei der Destillation mit Wasser in Gestalt öliger Tropfen über und erstarrte beim Erkalten in Nadeln. Zu geringer Menge halber konnten sie nicht einer Analyse unterworfen werden.

Nachschrift.

Wennschon man aus der Analogie zwischen Picolin und Anilin mit genügender Sicherheit vermuthen konnte, dass erstere Base keinen Sauerstoff enthält, so füge ich dennoch eine Stickstoffbestimmung hinzu. Da derselbe nach der Methode von

Varrentrapp und Will nicht bestimmt werden kann, so verbrannte ich das Platinsalz und bestimmte das Verhältniss des Volumens Kohlensäure zu dem des Stickstoffs in 4 Röhren. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

I.	94	Vol.	gaben	8,0	Stickstoff,
II.	240	„	„	18,0	„
III.	84	„	„	6,5	„
IV.	421	„	„	35,0	„
	839			67,5.	

Dieses entspricht dem Verhältniss $11\frac{1}{2}:1$. Die Rechnung nach der angenommenen Formel des Picolins erfordert 12 : 1. Die Analyse bestätigt indessen die Abwesenheit des Sauerstoffs.

CVI.

Notiz über die Identität des Kreatins aus Muskelfleisch mit einem Bestandtheile des Pettenkofer'schen Körpers aus dem menschlichen Harne.

Bei meiner Analyse des Krokodilfleisches (Liebig's Ann. März 1844) war ich auf die von Chevreul vor langen Jahren in der Bouillon der holländischen Compagnie entdeckte, seitdem fast verschollene Substanz, das *Kreatin*, wieder gestossen. Dieser durch seine Krystallisirbarkeit, sein Vorkommen und seinen Stickstoffgehalt so ausgezeichnete Körper hatte mir ausser diesen Gründen schon damals einer ganz besonderen Aufmerksamkeit der Chemiker deshalb würdig geschienen, weil ich seine hohe Aehnlichkeit oder gar seine Identität mit der von Dr. Pettenkofer und Heintz im menschlichen Harne aufgefundenen stickstoffreichen Substanz zu vermuthen Ursache fand. Ich hatte vor mehr als zwei Jahren meinem Freunde Dr. Pettenkofer diese Vermuthung mitgetheilt und in dessen Beisein einige vergleichende

qualitative Versuche über die Eigenschaften beider Körper angestellt. Leider war die Menge des von mir erhaltenen Kreatins eine äusserst unbeträchtliche gewesen (nur etwa 1 Decigramm) und noch unter diesen Versuchen sehr zusammengeschmolzen; so war keine Elementaranalyse davon möglich, und ein entscheidendes Urtheil über die gegenseitigen Beziehungen beider Substanzen, wovon die erste noch am Orte ihrer wahrscheinlichen ersten Bildung, die andere in einer gerade zur Excretion vorbereiteten Flüssigkeit sich vorfindet, musste demgemäss unterbleiben.

Doch hatte ich damals nicht umhin gekonnt, meinen auf die besagten qualitativen Versuche sich theilweise stützenden Gedanken öffentlich, in dem Archive für physiologische Medicin, 1845, 1. Heft, S. 153 in folgenden Worten auszusprechen: — — — „Es scheint die Isolirung dieses (Pettenkofer'schen) Körpers einen tieferen Blick in den Act der Stoffmetamorphose des Thierkörpers mit der Zeit zu versprechen; auch kam mir der Gedanke, ob nicht der seltsame krystallinische Körper, den Chevreul in der Bouillon entdeckte, Berzelius und Simon im Fleische nicht wieder finden konnten, auf den aber ich bei der Analyse des Krokodilfleisches wieder stiess, entweder mit dem Pettenkofer'schen Körper *identisch sei*, oder wenigstens in naher Beziehung zu demselben stehen dürfte; leider war mir wegen zu geringen Vorraths an Kreatin die Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung desselben unmöglich."

Mit grosser Freude finde ich nun durch ganz neue Versuche von Liebig diesen meinen vor mehr als zwei Jahren ausgesprochenen Gedanken vollkommen bestätigt. Liebig hat nämlich in einer höchst interessanten Arbeit das Kreatin, von dem er grössere Mengen erhalten hatte, näher studirt *(Compt. rend. Janv.* 1847; d. Journ. XL, S. 348) und ganz kürzlich die *Identität* des Kreatins mit dem einen der beiden Bestandtheile des Pettenkofer'schen Körpers *durch die Analyse* vollständig festgestellt (s. d. Journ. 1847, Heft 5).

Es versteht sich von selbst, dass es sich hier nicht um einen Prioritätsstreit handeln kann, denn in den Naturwissenschaften ist Derjenige der eigentliche Entdecker, der durch das quantitative Experiment irgend eine Thatsache erweist und feststellt.

Doch wird man es mir nicht übel deuten, wenn ich auf jene meine frühere Vermuthung mit einem Worte zurückverweise.

Tübingen am 2. Mai 1847.

Prof. Schlossberger.

CVII.

Darstellung des Mellonkaliums.

Liebig giebt in den Ann. d. Chem. u. Pharm. Febr. 1847 folgendes Verfahren zur Darstellung des Mellonkaliums an. Man bringt in einer kleinen tubulirten Retorte reines Schwefelcyankalium zum Schmelzen und trägt unter Verstärkung des Feuers rohes Mellon ein. Bei jedesmaligem Eintragen zeigt sich eine starke Gasentwickelung, die Masse wird dickflüssig. Bei weiterem Schmelzen verliert sich diese Beschaffenheit wieder, und wenn der dritte oder vierte Theil von dem Gewichte des Schwefelcyankaliums an Mellon eingetragen worden ist und die Masse sich in schwach glühendem, ruhigem Fluss befindet, muss man sie darin erhalten, so lange sich noch entzündbares, beim Brennen nach schwefliger Säure riechendes Gas bildet und die Entwickelung von Cyangas beginnt. Nach dem Erkalten der Masse, welche bei gelungener Operation schön krystallinisch erscheint, übergiesst man sie mit siedendem Wasser, filtrirt und lässt erkalten, wobei die Auflösung zu einem Brei von weissem, wasserhaltigem Mellonkalium in feinen, verfilzten Nadeln erstarrt. Nach Entfernung des Schwefelcyankaliums durch Auswaschen mit Alkohol und Umkrystallisiren mit Wasser ist es völlig rein. Man kann sich auf diese Weise in einer etwas weiten Proberöhre, die man während des Schmelzens mit einem um einen Glasstab gewickelten Pfropfen von Papier verschlossen hält, in einer Stunde so viel Mellonkalium verschaffen, als zu einigen Analysen nöthig ist.

CVIII.

Darstellung von Cyanursäure.

Wenn man nach de Vry (Ann. d. Chem. u. Pharm. Febr. 1847) chlorwasserstoffsauren Harnstoff im Oelbade erhitzt, so wird er bei 145° mit Heftigkeit zersetzt, unter Entwickelung von Salmiak, während die Hitze, ungeachtet der Entfernung des Bades, auf 200° steigt. Nach Auflösung der festen Masse in Wasser erhält man durch Abkühlung eine grosse Menge schneeweisser Cyanursäure. Lässt man die Temperatur bis 320° steigen und behandelt dann die Masse mit Wasser, so erhält man statt der Cyanursäure den von Liebig und Wöhler entdeckten weissen Körper.

CIX.

Behandlung des Platinerzes.

Von

J. Hess.

(Bull. de l'Acad. de St. Pétersb.)

Ich habe oft beobachtet, dass die Kostbarkeit der Behandlung der Platinerze hauptsächlich darin besteht, dass dieselben sehr schwierig vom Königswasser angegriffen werden, von dem sie 8—10 Mal ihr eigenes Gewicht erfordern. Diess wird nach folgendem Verfahren vermieden:

Man schmilzt das Erz mit dem 2—3fachen seines Gewichts an Zink zusammen. Ist diess gut ausgeführt, so erhält man eine ganz homogene, sehr spröde Masse. Diese pulvert man und siebt sie. Die Legirung wird nun mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche man in kleinen Portionen hinzufügt und er-

neut, wenn die Flüssigkeit gesättigt ist. Endlich wendet man eine Säure von $\dddot{S} + 6\dot{H}$ an und unterstützt deren Wirkung durch Wärme. Löst sie nichts mehr auf, so wäscht man den Rückstand mit Wasser aus. Die Schwefelsäure entzieht der Legirung das Zink und den grössten Theil des Eisens; die Lösung wird nicht durch Schwefelwasserstoff getrübt.

Der Rückstand ist sehr fein zertheilt und wird nun mit Salpetersäure behandelt. Diese entzieht ihm Eisen, Kupfer, Blei und zuweilen Palladium. Das Eisen rührt von dem angewendeten Zink her.

Der Rückstand, welcher von den Metallen nun befreit ist, welche die Arbeit erschweren, wird wie gewöhnlich mit Königswasser behandelt und löst sich seiner grossen Vertheilung wegen sehr leicht. Man kann leicht beobachten, dass, wenn die Säure viel Chlorwasserstoffsäure enthält, sich viel Osmium - Iridium auflöst; man muss daher diesen Ueberschuss vermeiden.

CX.

Ueber die Bestimmung des Kohlegehaltes im Roheisen.

Von

J. Kudernatsch.

Der Verf. hielt einen Vortrag über diesen Gegenstand in der Versammlung von Freunden der Naturwissenschaften in Wien, über welchen die gedruckten *Berichte* des Vereins (2. Bd. S. 102) Folgendes enthalten:

Um die von Regnault angegebene, von Bromeis sehr empfohlene Methode, mittelst eines Gemenges von chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali den Kohlegehalt des Eisens zu bestimmen, zu prüfen, unternahm er in Gemeinschaft mit Herrn Hummel im Laboratorium des Hrn. A. Löwe die Untersuchung mehrerer Kärthnerischer Roheisensorten. Sie suchten dabei den

Kohlegehalt nach verschiedenen Methoden zu bestimmen. Insbesondere wurden sie hierzu noch veranlasst durch einen in diesem Journal Band XXXI, Seite 274 u. f. 1844 enthaltenen Artikel, in welchem die Verfasser unter Anderem auf den Umstand aufmerksam machen, dass beim Glühen von chromsaurem Bleioxyd mit chlorsaurem Kali nebst dem Sauerstoff auch Chlor sich entwickele und so die Kohlensäurebestimmung unrichtig mache. Sie versuchten es demnach bei einem und demselben Roheisen, diese Bestimmung einmal nach Regnault, dann mit chromsaurem Bleioxyd allein und endlich mit Kupferoxyd zu machen. Das Roheisen war von der Lölling in Kärthen und so hart, dass die besten englischen Feilen gar nicht angriffen. Sie erhielten jedoch, indem sie die Roheisenstücke zuerst auf einem Ambos zu einem mässig feinen Korne zerschlugen, was leicht und schnell geschah, und diese Körner dann in einem englischen Stahlmörser weiter behandelten, das feinste Pulver, das allenfalls noch durchgesiebt wurde. Auf diese Art wurden in 2 Stunden 4 Grm. leicht auf das Feinste pulverisirt, worauf bei der schwierigen Verbrennung des Eisens sehr viel ankommt, und man hat das Pulver nicht im mindesten durch Staub oder organische Theilchen, die hier besonders zu vermeiden sind, verunreinigt. Ein solcher Stahlmörser in grössern Dimensionen ausgeführt, würde noch ungleich schneller zum Ziele führen. Der Mörser zeigt dabei, selbst nach längerm Gebrauch, keine Abnutzung. Kudernatsch nahm bei Regnault's Methode beiläufig 3 Grm. (3,002) Roheisen, mengte es mit ungefähr 44 Grm. chroms. Bleioxydes auf das Innigste und ¾ hiervon mit 6 Grm. chlors. Kali, wie es Berzelius und Regnault angegeben. (Bromeis erwähnt dessen nicht, dass nämlich blos ¾ des Gemenges von $\dddot{Cr}\dot{Pb}$ und Fe mit chlors. Kali vermischt werden und ¼ des Gemenges kein chlors. Kali enthält.) Dann machte er ein Gemenge von dem Volumen nach gleichen Theilen chroms. Blei und chlors. Kali und füllte damit die Verbrennungsröhre 1½″ hoch von unten an; darauf kamen die ¾ der Mischung, dann das ¼ derselben und obenauf Spülicht nebst reinem $\dddot{Cr}\dot{Pb}$ in einer Schicht von mindestens 1½″. Der Kali-Apparat wog vor der Operation 31,926 Grm. Die Operation selbst geht wohl rasch und ist in Zeit von ¾ Stunden beendet, allein man muss mit dem Weiterrücken des Feuers ausserordentlich vorsichtig sein, indem sonst eine zu rasche Gasentwickelung

erfolgt, wodurch entweder ein Theil der Lauge hinausgeschleudert werden kann, oder selbst ein Theil der Kohlensäure durch den Apparat dahin getrieben werden könnte, ohne aufgenommen zu werden. Auch wird bei so schneller Gasentwickelung auch die Kalilauge zu stark erwärmt, wodurch wieder ein Verlust durch das Verdampfen des Wassers im Apparate herbeigeführt wird, der überhaupt schwer zu vermeiden ist. Der Kali-Apparat selbst hatte nach Beendigung der Operation um 382 Milligrm. an Gewicht zugenommen, und diess, als reine Kohlensäure in Rechnung gebracht, gab bei diesem Roheisen 3,5176 p. C. an Kohle. Um nun die schon erwähnte Angabe einer durch Entwickelung von Chlorgas verursachten fehlerhaften Bestimmung des Kohlenstoffes auf ihre Richtigkeit zu prüfen, untersuchte Kudernatsch nach der Operation die Lauge und unterwarf dasselbe Roheisen einer Analyse mittelst Kupferoxyd. Wiewohl das angewendete Kali nicht ganz frei von Chlorkalium sich zeigte, so war doch der Niederschlag von Chlorsilber nach der Operation bedeutender, als er hätte sein müssen, wenn kein Chlor übergegangen wäre. Die vollkommenste Ueberzeugung jedoch hinsichtlich des zu begehenden Fehlers verschaffte die Analyse durch Kupferoxyd. Diese, mit aller Sorgfalt angestellt, gab 3,506 p. C. Kohlegehalt, also um 0,011 weniger als die oben angeführte, eine allerdings unbedeutende Differenz, welche die von Bromeis so empfohlene Methode wohl nicht verdächtigen könnte. Noch übereinstimmender zeigte sich das Resultat der durch Hrn. Hummel mit demselben Roheisen gleichfalls nach Regnault ausgeführten Analyse. Diese gab nämlich 3,5009 p. C. Kohlenstoff. Die Resultate dieser drei Analysen waren also sehr befriedigend ausgefallen, und ihre Uebereinstimmung ist zu gross, als dass man nicht denselben vollen Glauben schenken könnte. Indessen führt die Methode mit chroms. Bleioxyd und chlors. Kali zwar schneller als jene mit Kupferoxyd zum Ziele, ist aber bei weitem nicht so sicher. Sie erfordert zu viele Vorsicht, als dass sie zum praktischen Gebrauche den Eisenhüttenmännern besonders anzurathen wäre. Bei Anwendung von Kupferoxyd muss natürlich die Röhre zum Luftdurchsaugen in eine Spitze ausgezogen sein. Zu unterst in die Röhre kam eine 1″ hohe Schicht von Kupferoxyd, hierauf die Mischung des $\dot{C}u$ mit dem Eisen, dann Spülicht und reines $\dot{C}u$ 1½″ bis 2″ hoch. Die angewendete Menge des Eisens betrug 3,546 Grm.; diese Menge

Fe hätte zur Umwandlung in Eisenoxyd 7,767 Grm. Cu erfordert. Man nahm daher zur vollkommenen Sicherheit beinahe die dreifache Menge Kupferoxyd, d. i. circa 23 Grm. zur Mischung. Diess ist nothwendig, denn die Verbrennung des Fe geht langsam und fordert eine ziemlich hohe Temperatur, eine stärkere Hitze als die andere Methode, daher man öfter, zumal gegen das Ende der Operation, wenn die ganze Röhre glüht, die Gluth durch Fächeln verstärken muss. Im Uebrigen jedoch geht die Operation ohne alle Anstände ruhig und gleichförmig vor sich. Die Entwickelung der Kohlensäure ist im besten Gange, wenn der ganze Theil der Röhre, welcher die Mischung enthält, glüht; dann sieht man auch, ungeachtet sich die in Kalilauge aufgenommenen Gasblasen ziemlich rasch folgen, doch keine einzige durch die kleinere Kugel aussteigen, zum Beweise, dass blos Kohlensäure sich entwickele, die vom Kali vollständig absorbirt wird. Die Mischung des Cu mit dem Fe ist nach der Operation, wenn die Verbrennung vollkommen war, durchaus gleichförmig roth. Das Ausziehen mit dem Magnete dürfte wohl nicht zur Probe der vollkommenen oder unvollkommenen Verbrennung dienen, indem auch Eisenoxyd-Oxydul magnetisch ist.

Der Versuch, mit chromsaurem Blei allein den Kohlegehalt des Eisens zu bestimmen, misslang, indem, ungeachtet der sehr gesteigerten Temperatur, bei weitem nicht das ganze Eisen verbrannt werden konnte, wie denn auch bereits Regnault die unvollkommene Verbrennung des Eisens als Ursache der Nichtanwendbarkeit dieses Verbrennungsmittels angiebt, weil das chromsaure Blei mit dem Verlust von Sauerstoff auch weniger schmelzbar wird.

Die Zerlegung des Roheisens durch Kupferoxyd dürfte also wohl die reinste und sicherste sein, und man kann dabei des Gelingens der Analyse sicher sein, wenn man anders die gehörige Temperatur anwendet. Sie erfordert aber bei zwei Stunden Zeit. Die Analysen mit Cu gelingen immer, die mit chromsaurem Blei und chlorsaurem Kali nicht immer.

Ein anderes durch Kupferoxyd analysirtes Roheisen von demselben Orte, sogenannte Spiegelflossen, enthielt 4,3466 p. C. Kohlenstoff.

CXI.
Selenmercaptan.

Diese Verbindung ist von Siemens (Ann. d. Chem. und Pharm. März 1847) dargestellt worden. Es wurde Kalium-Selenhydrat (KSe + HSe) durch Sättigen von Kalilauge mit Selenwasserstoffgas bereitet, bei Ausschluss der Luft mit einer Lösung von ätherschwefelsaurem Kalk destillirt. Zuerst wurde Selenwasserstoff frei, dann destillirte mit dem Wasser ein gelbes, schweres, stinkendes Liquidum über; dieses wurde nach Entwässerung durch Chlorcalcium einer fractionirten Destillation unterworfen. Es trennte sich in zwei Flüssigkeiten, eine sehr flüchtige und eine erst bei viel höherer Temperatur übergehende. Die erstere ist das Selenmercaptan, die zweite ist Selenäthyl.

Das Selenmercaptan ist farblos, dünnflüssig, von ähnlichem Geruche als die Kakodylverbindungen. Es ist schwerer als Wasser, siedet weit unter 100°, ist leicht entzündlich und verbrennt unter Verbreitung weisser und rother Dämpfe von seleniger Säure und Selen. Mit Quecksilberoxyd vereinigt es sich wie das Schwefelmercaptan unter Zischen und Erhitzung zu einem gelben, leicht schmelzbaren Körper, der in heissem Alkohol löslich ist und sich daraus amorph abscheidet. Die Lösung von Selenmercaptan in Alkohol giebt mit Quecksilberchlorid einen gelben Niederschlag. Die Analyse gab 68,05 Selen statt 72,5, welche die Formel $C_4H_6Se_2$ fordert, wahrscheinlich weil das Präparat noch Einfach-Selenäthyl beigemengt enthielt. Eine weitere Reinigung gestattete die geringe Menge nicht.

CXII.
Ueber das spec. Gewicht des Methyloxyd-Sulphocarbonats.

Zufolge einer brieflichen Notiz des Hrn. Prof. Zeise in Copenhagen sind einige Angaben über das spec. Gewicht dieser

Verbindung und des Xanthelens in dies. Journ. Bd. XL, S. 294 zu berichtigen. Das spec. Gewicht der Aethylverbindung ist = 1,0703, das der Methylverbindung 1,17 und das des Xanthelens 1,105, so dass das spec. Gewicht des Xanthelens *grösser* ist als das des Aethyloxyd-Sulphocarbonats.

D. Red.

CXIII.

Barreswill's Trennungsmethode des Kobalts vom Mangan

ist von Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. Febr. 1847) geprüft worden Dieselbe besteht darin, die Lösung der beiden Metalle mit kohlensaurem Baryt zusammenzubringen und Schwefelwasserstoff hineinzuleiten. Das Kobalt soll vollständig gefällt werden und in dem Filtrate alles Mangan enthalten sein.

Strecker fand die Methode unanwendbar, indem mit dem Kobalte auch das Mangan niedergeschlagen wird.

Literatur.

Geschichte der Chemie, von Dr. H. Kopp, ausserord. Prof. etc. Vierter Band. Mit dem Bildnisse Liebig's. Braunschweig, Druck u. Verlag von F. Vieweg u. Sohn. 1847.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie, von Jacob Berzelius. Sechs und zwanzigster Jahrgang. Zweites Heft. Organische Chemie. Tübingen, Laupp'sche Buchhandlung. 1847.

Berichte über die Mittheilungen von Freunden der Naturwissenschaft in Wien; gesammelt und herausgegeben von Wilhelm Haidinger. 1. Bd. Nr. 1—6. Mai bis October 1846. Wien 1847. In Commission bei Braumüller u. Seidel.

Druck von Philipp Reclam jun. in Leipzig.